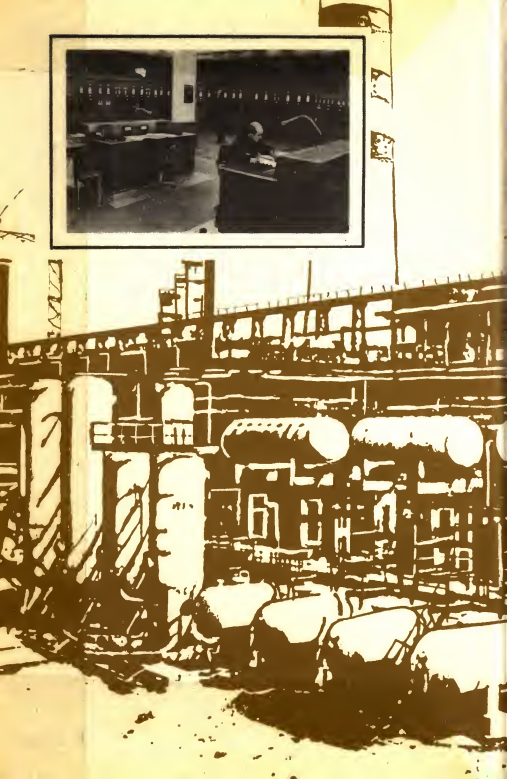
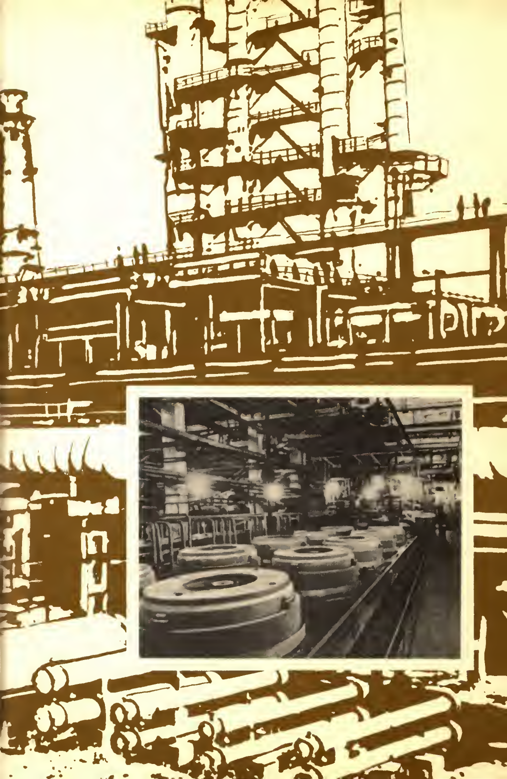


10

Л. А. ЦВЕТКОВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ





Л. А. ЦВЕТКОВ

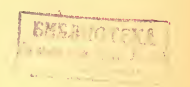
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК

ДЛЯ 10 КЛАССА

Утвержден
Министерством просвещения
СССР

издание 23-е,
переработанное



МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1985

ББК 24.2я72
Ц27

Учебник удостоен Государственной премии СССР 1974 года

Условные обозначення:

● — правнла, определення

▲ — упражнения

? — вопросы

■ — практнческое задание

Ц $\frac{4306021400-101}{103(03)-85}$ инф. письмо

ВВЕДЕНИЕ

Предмет органической химии. Изучая неорганическую химию, мы знакомились с веществами самого разнообразного состава и при этом ни разу не встречали, чтобы какой-нибудь один химический элемент непременно присутствовал во всех веществах. Органические вещества в своем составе наряду с другими элементами всегда содержат углерод. Изучение соединений углерода — их строения, химических превращений — и составляет предмет органической химии.

Вещества органические и неорганические. Наряду с углеродом в состав органических веществ чаще всего входят водород, кислород и азот, сравнительно реже — сера, фосфор, галогены и другие элементы. Известно несколько миллионов органических соединений, и число их продолжает быстро расти, неорганических же веществ значительно меньше. Из всех химических элементов только углерод дает такое большое число соединений.

С органическими веществами мы встречаемся на каждом шагу. Они содержатся во всех растительных и животных организмах, входят в состав нашей пищи (хлеба, мяса, овощей и т. п.), служат материалом для изготовления одежды (ткани, кожа), образуют различные виды топлива, используются нами в качестве лекарств, красителей, средств защиты урожая и т. д.

Почти все органические вещества горючи и сравнительно легко разлагаются при нагревании. По образованию оксида углерода (IV) при горении или по обугливанию вещества при нагревании легко установить принадлежность его к органическим соединениям.

Резкой грани между органическими и неорганическими веществами не существует. Оксиды углерода, угольная кислота, ее соли и некоторые другие вещества по наличию в них углерода должны считаться органическими, но по свойствам они близки к неорганическим веществам подобного типа и изучаются обычно в неорганической химии. Более того, из курса биологии вам известно, что неорганические вещества могут образовывать органические соединения, а эти последние — превращаться в неорганические. Все вещества природы взаимосвязаны, между ними существует единство.

Возникновение органической химии как науки. С органическими веществами человек знаком с давних времен. Уже в течение тысячелетий ему известно об образовании спирта при бро-

жении фруктовых соков, уксуса при скисании вина. Наши далекие предки применяли природные красители для окраски тканей, тростниковый сахар, растительные масла, животные жиры использовали в качестве продуктов питания.

Но наука о соединениях углерода возникла лишь в первой половине XIX в. До этого времени в химии делили вещества по их происхождению на три группы — минеральные, растительные и животные — и изучали их раздельно.

С развитием методов химического анализа было установлено, что вещества растительного и животного происхождения содержат углерод. Шведский химик Берцелиус (1807 г.) предложил называть вещества, получаемые из организмов, органическими, а науку, изучающую их, — органической химией.

Однако Берцелиус и другие химики того времени считали, что органические вещества принципиально отличаются от неорганических: они не могут быть получены лабораторным способом, как неорганические вещества, а создаются только организмами под влиянием особой «жизненной силы». Это учение о «жизненной силе», иначе называемое виталистическим (латинское слово vita означает «жизнь»), было глубоко ошибочным, идеалистическим, так как заставляло верить в наличие каких-то нематериальных, сверхъестественных сил и в конечном счете вело к признанию существования творца, бога.

Своим утверждением о невозможности создать органические вещества из неорганических виталистическое учение тормозило развитие науки. Но оно, конечно, не могло остановить поступательного процесса познания природы.

В 1828 г. ученик Берцелиуса — немецкий ученый Вёлер из неорганических веществ синтезирует органическое вещество — мочевину. В 1845 г. немецкий химик Кольбе искусственным путем получает уксусную кислоту. В 1854 г. французский химик Бертло синтезирует жиры. Русский ученый А. М. Бутлеров в 1861 г. впервые синтезом получает сахаристое вещество.

Синтезы веществ, ранее вырабатывавшихся только живыми организмами, начали быстро следовать один за другим. Идеалистическое учение о «жизненной силе» потерпело полное поражение.

Успехи современной органической химии, ее познавательное и народнохозяйственное значение. В настоящее время синтезированы многие органические вещества, не только имеющиеся в природе, но и в природе не встречающиеся, например: многочисленные пластмассы, различные виды каучуков, всевозможные красители, взрывчатые вещества, лекарственные препараты.

Синтетически полученных веществ сейчас известно даже больше, чем найденных в природе, и каждый год число их увеличивается на десятки тысяч. Органическая химия находится на пути к синтетическому получению самых сложных органических веществ — белков. Сравнительно простые вещества белковой

природы (некоторые гормоны, ферменты) уже получены путем химического синтеза. Несомненно, учеными в недалеком будущем будут синтезированы и более сложные белки.

Смысл термина «органические вещества» давно стал шире его первоначального значения. Теперь это название охватывает не только вещества, входящие в состав организмов, но и синтетически получаемые, не имеющие отношения к организмам. Однако, как исторически сложившееся, это название оставлено для обозначения всей многочисленной группы веществ, содержащих углерод.

Название науки «органическая химия», утратив первоначальный смысл, приобрело в связи с этим более широкое значение. Можно сказать, что такое название получило и новое подтверждение, так как ведущей познавательной задачей современной органической химии является глубокое изучение процессов, происходящих в клетках организмов на молекулярном уровне, выяснение тех тонких механизмов, которые составляют материальную основу явлений жизни. Еще Ф. Энгельс писал об исторической познавательной роли химика: «Физика должна была или могла оставлять без рассмотрения живое органическое тело, химия же находит настоящий ключ к истинной природе наиважнейших тел только при исследовании органических соединений; с другой стороны, она синтезирует такие тела, которые встречаются только в органической природе. Здесь химия подводит к органической жизни, и она продвинулась достаточно далеко вперед, чтобы гарантировать нам, что *она одна* объяснит нам диалектический переход к организму».

Изучение химии органических веществ, таким образом, расширяет наши знания о природе. Раскрывая взаимосвязь веществ, прослеживая процесс усложнения их от наиболее простых — неорганических — до самых сложных, составляющих организмы, эта наука раскрывает нам картину развития природы, позволяет глубже понять процессы, происходящие в природе, и закономерности, лежащие в их основе. Органическая химия вносит тем самым важный вклад в наше научно-материалистическое мировоззрение.

Достижения органической химии широко используются в современном производстве. Осуществляя в широких масштабах процессы переработки природных веществ и разнообразные органические синтезы, промышленность органической химии создает многочисленные вещества и материалы для других отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины, культуры, быта. В нашей стране органическая химия является важным фактором химизации народного хозяйства, развития производительных сил страны, она служит созданию материально-технической базы коммунизма.

Все эти стороны органической химии раскроются перед вами в процессе дальнейшего изучения науки.

1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Предпосылки теории строения

Подобно тому как в неорганической химии при изучении элементов и их соединений мы постоянно руководствовались периодическим законом и периодической системой элементов, в органической химии при изучении веществ мы будем опираться на теорию химического строения.

Теория химического строения в своей основе была создана в 60-х годах прошлого столетия.

В первой половине XIX в. основная задача органической химии состояла в изучении состава и свойств природных соединений, в разработке способов рационального использования их для практических нужд. В связи с развитием промышленности, торговли, ростом городов к органической химии стали предъявляться большие требования. Текстильная промышленность нуждалась в разнообразных красителях; для развития пищевой промышленности требовались более совершенные методы переработки сельскохозяйственных продуктов; нужно было решить проблему освещения растущих городов на основе использования природных материалов; удовлетворить потребность населения в лекарственных веществах и т. д.

Однако дальнейшее развитие органической химии стало замедляться из-за отставания в ней теоретических представлений. Открывавшиеся в процессе исследования веществ новые явления требовали систематизации и объяснения их с единой точки зрения, между тем теории того времени оказывались для этого недостаточными. Органическая химия должна была создавать новые вещества, но теоретические знания не могли указать пути их целенаправленного синтеза.

Необходимость новых теоретических воззрений в органической химии станет более понятной, если мы обсудим некоторые известные нам факты из данной области.

При изучении курса неорганической химии вы узнали, что углерод образует с водородом большое число соединений, так называемых углеводородов. В состав горючего природного газа, например, наряду с простейшим углеводородом метаном CH_4, входят этан C_2H_6, пропан C_3H_8, бутан C_4H_{10} и др.; при термическом разложении каменного угля образуются бензол C_6H_6, то-

луол C_7H_8 и т. д.; много различных углеводородов содержится в нефти. Возникает вопрос: почему два элемента могут образовывать так много соединений и, вообще, почему органических веществ значительно больше, чем неорганических?

Присмотримся теперь к составу углеводородов, например тех, что содержатся в природном газе. Углерод нам известен как элемент четырехвалентный, но здесь он как будто только в метане CH_4 сохраняет эту валентность. В этане C_2H_6, если следовать нашим представлениям, углерод должен быть трехвалентным, а в пропане C_3H_8 должен иметь даже дробную валентность. Какова же валентность углерода в органических соединениях?

Обратимся к другим фактам. Из курса биологии вам известна глюкоза, ее молекулярная формула $C_6H_{12}O_6$. Оказывается, что точно такая же формула у фруктозы (сахаристого вещества, содержащегося в меде, фруктах). При изучении неорганической химии мы не встречали случаев, чтобы разные вещества имели один и тот же молекулярный состав. В органической химии такие факты стали накапливаться еще с начала XIX столетия. Вещества, имеющие один и тот же состав, но разные свойства, Берцелиус назвал изомерами. Причина изомерии также требовала научного объяснения.

Неблагополучно обстояло дело и с химической символикой — изображением формул веществ. Поскольку ученые были заняты главным образом изучением разнообразных превращений веществ, химические формулы они писали так, чтобы при помощи их можно было отразить то или иное химическое свойство вещества. Поэтому одно и то же вещество нередко изображали несколькими формулами в зависимости от того, какие превращения его хотели выразить. В химии получалось нагромождение формул, зачастую очень сложных. В результате ученым стало трудно понимать друг друга.

Сложившееся в органической химии положение образно выразил Вёлер в письме к Берцелиусу (1835 г.): «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть».

Мы отметили лишь несколько проблем, требовавших теоретического объяснения. Перед учеными того времени стояли и другие сложные вопросы.

? 1. Приведите примеры, показывающие, что в органической химии середины прошлого столетия возникло противоречие между накоплением научных фактов и существовавшими в то время теоретическими воззрениями.

▲ 2. Какую валентность мы должны были бы приписать углероду: а) в бензоле, б) в толуоле (состав см. выше), следуя обычным нашим представлениям о валентности?

§ 2. Теория химического строения

Основы новой теории сформулировал в 1861 г. профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров.

В химии к тому времени уже значительное распространение получили идеи атомистики. Ранее не разграничивавшиеся четко понятия атома и молекулы получили на международном съезде химиков в 1860 г. свое точное определение. Но ученые еще не придавали значения тому, как строятся молекулы из атомов, и считали, что познать это строение химическими методами невозможно. Были и такие ученые, которые вообще не признавали реального существования атомов и молекул.

А. М. Бутлеров не только считал атомы и молекулы реально существующими частицами вещества, но и пришел к выводу, что атомы в молекулах не находятся в беспорядке, а соединены друг с другом в определенной последовательности, что эту последовательность можно установить химическими методами и отразить в формуле.

Основную идею своей теории А. М. Бутлеров выразил в следующих словах: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». В более привычной для нас терминологии это означает, что химические свойства молекулы определяются свойствами составляющих ее атомов, их количеством и химическим строением молекулы.

Химическое строение, по Бутлерову, это последовательность соединения атомов в молекуле, порядок их взаимосвязи и взаимного влияния друг на друга. Соединение атомов в молекулы, указывал Бутлеров, происходит в соответствии с их атомностью (валентностью).



Александр Михайлович БУТЛЕРОВ (1828–1886)

Профессор Казанского, затем Петербургского университета, академик. Создал теорию химического строения, заложив тем самым основы современной органической химии. Руководствуясь теорией, предсказал, и впервые синтезировал ряд новых соединений. Открыл реакцию полимеризации непредельных углеводородов, положив начало синтезу высокомолекулярных соединений. Работы по гидратации этилена легли в основу одного из современных способов получения этилового спирта. Осуществил первый в истории химии синтез сахаристого вещества.

На примерах из неорганической химии можно видеть, что атомы, соединяясь в молекулу, оказывают влияние друг на друга. Так, водород и кислород, образовав воду, настолько изменились в результате взаимного влияния, что первый уже не горит, а второй не поддерживает горения; вода не обладает свойствами ни водорода, ни кислорода.

Сравним такие соединения водорода, как HCl, H_2O, NH_3. Водород в этих соединениях ведет себя по-разному. В соляной кислоте он легко замещается многими металлами, в воде — лишь при действии наиболее активных из них, а в аммиаке его заместить очень трудно. Атомы, соединенные в молекулах этих веществ с водородом, оказывают на него, следовательно, разное влияние.

Сопоставьте силу кислот H_2CO_3, HPO_3 и H_2SO_4. Здесь снова можно видеть, что атомы углерода, фосфора и серы по-разному влияют на поведение водорода.

Основываясь на приведенных выше высказываниях А. М. Бутлерова, сущность теории химического строения можно выразить в следующих положениях:

1. *Атомы в молекулах располагаются не беспорядочно, они соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности.*

2. *Свойства веществ зависят не только от того, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав молекул, но и от последовательности соединения атомов в молекулах, от порядка их взаимного влияния друг на друга.*

Рассмотрим на примере известных нам углеводородов первое из этих положений. В какой последовательности соединены атомы в молекуле простейшего углеводорода — метана? Мы уже знаем, что каждый атом водорода в нем соединен с атомом углерода. Легко понять, что иначе и быть не может. Если, например, предположить, что какие-нибудь два атома водорода соединены друг с другом непосредственно, то, исчерпав при этом свою валентность, они уже не смогут соединиться с другими атомами. Обозначая валентность элементов условно черточками, мы так изображаем порядок связи атомов в молекуле метана: →

```
    H
    |
H — C — H
    |
    H
```

Чтобы в молекуле этана C_2H_6 все атомы углерода и водорода были соединены в одну частицу, очевидно, должны быть связаны между собой атомы углерода. Затратив на взаимное соединение по единице валентности, углеродные атомы имеют еще по три единицы валентности, за счет которых они и удерживают 6 атомов водорода: →

```
    H   H
    |   |
H — C — C — H
    |   |
    H   H
```

В молекулах пропана C_3H_8 и бутана C_4H_{10} атомы соединены в таком порядке:

```
    H   H   H               H   H   H   H
    |   |   |               |   |   |   |
H — C — C — C — H       H — C — C — C — C — H
    |   |   |               |   |   |   |
    H   H   H               H   H   H   H
```

Зная строение углеводородов, мы теперь можем ответить на некоторые из тех вопросов, которые волновали в свое время ученых.

В чем причина многообразия соединений углерода? Как видим, она заключается в том, что атомы углерода обладают свойством соединяться друг с другом в цепи.

Нарушается ли валентность элементов в рассмотренных соединениях? Нет, углерод всюду остается четырехвалентным.

Химические формулы, в которых изображен порядок соединения атомов в молекулах, называются *структурными формулами* или *формулами строения.*

Следует иметь в виду, что подобные формулы отображают только последовательность соединения атомов, но не показывают, как атомы расположены в пространстве. Поэтому, как бы мы ни изобразили структурную формулу пропана:

```
     H   H   H                      H   H
     |   |   |                      |   |
H—C—C—C—H          или          H—C—C—H
     |   |   |                      |   |
     H   H   H                      H   |
                                  H—C—H
                                        |
                                        H
```

это будет одна и та же молекула, так как порядок, последовательность соединения атомов здесь не изменяется.

Структурные формулы веществ часто изображают в сокращенном виде, например $CH_3—CH_2—CH_3$. В таких упрощенных формулах черточки обозначают связь атомов углерода между собой, но не показывают связи между атомами углерода и водорода.

? 3. В чем сущность теории химического строения? Объясните на примерах, как вы понимаете положение этой теории о порядке соединения атомов в молекулах.

▲ 4. Приведите из неорганической химии примеры, подтверждающие, что атомы при соединении в молекулы влияют друг на друга и их свойства при этом изменяются.

5. Составьте структурные формулы углеводородов: а) пентана C_5H_{12}, б) гексана C_6H_{14}, подобные приведенным выше.

§ 3. Изомерия

Рассмотрим теперь, какое влияние на свойства веществ оказывает порядок соединения атомов в молекуле.

Обратимся сначала к историческим фактам. Изучая строение молекул углеводородов, А. М. Бутлеров пришел к выводу, что у этих веществ, начиная с бутана, возможен различный порядок соединения атомов при одном и том же составе молекул.

Так, в бутане C_4H_{10} мыслимо двоякое расположение атомов углерода: в виде прямой (неразветвленной) и разветвленной цепи:

```
                                        |
                                      — C —
  |     |     |     |               |     |     |
— C  —  C  —  C  —  C —           — C  —  C  —  C —
  |     |     |     |               |     |     |
```

В первом случае каждый атом углерода соединен с одним (если он крайний) или с двумя атомами углерода; во втором случае появляется атом, соединенный с тремя атомами углерода. Различному порядку взаимосвязи атомов при одном и том же качественном и количественном составе молекулы должны отвечать, как учит теория химического строения, разные вещества. Если эта теория правильна, должны существовать два бутана, различающиеся по своему строению и свойствам. Так как в то время был известен лишь один бутан, то А. М. Бутлеров предпринял попытку синтезировать бутан другого строения. Полученное им вещество имело тот же состав C_4H_{10}, но другие свойства, в частности более низкую температуру кипения. В отличие от бутана новое вещество получило название «изобутан» (греческое слово «изос» означает «равный»).

```
CH3—CH2—CH2—CH3              CH3—CH—CH3
                                 |
                                 CH3
```

Бутан (темп.кип.– 0,5°С)

Изобутан (темп.кип. –11,7°С)

Рассматривая возможное строение пентана C_5H_{12}, А. М. Бутлеров пришел к выводу, что должны существовать три углеводорода такого состава:

```
CH3—CH2—CH2—CH2—CH3          CH3—CH—CH2—CH3
                                 |
                                 CH3
```

(темп.кип. 36.2°С)

(темп.кип. 28°С)

```
       CH3
       |
CH3 —  C — CH3
       |
       CH3
```

(темп.кип. 9.5 °С)

Все эти вещества были получены.

С увеличеиием числа атомов углерода в молекуле число веществ одного и того же состава сильио возрастает. Так, согласио теории может существовать 75 углеводородов состава $C_{10}H_{22}$, 1858 веществ с формулой $C_{14}H_{30}$ н т. д. Явлеине изомерии, т. е. существоваиия разиых веществ одного и того же состава, нзвестно давно. Но только теорня хнмнческого строеиия дала ему убеднтельное объясиеиие. Теперь мы можем сформулировать более точио, какне вещества иазываются изомерами.

Вещества, имеющие одинаковый состав молекул (одну и ту же молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными свойствами, называются изомерами.

С каждым годом в науке накаплнвалнсь подтверждения истииностн теории химического строення. Постепенно оиа завоевала всеобщее призиаиие учеиых и вот уже более столетия является осиовной теорией оргаиической химии. Сформулироваииая первоиачально как учеиие о строеинн органнческих веществ, эта теорня стала общей теорией химии, так как в равиой степеии оиа справедлива н для тех неоргаиическнх соедииеиий, которые состоят из молекул (вспомиите, иапрнмер, строеиие молекул воды, аммиака, азотиой и сериой кислот). Научиое зиачеиие этой теории заключается в том, что оиа углубила иаши представлеиня о веществе, указала путь к познаиию виутреииего строеиия молекул, дала возможность поиять иакоплениые в химни факты, предсказывать существоваиие иовых веществ н находнть пути нх снитеза. Всем этим она в огромной степеии способствовала дальнейшему развитию органнческой химии и химической промышлеииости.

Создавая теорню хнмнческого строення, А. М. Бутлеров опнрался на труды своих предшественннков. Исходным для этой теорнн прежде всего явнлось понятне валентностн элементов. Оно введено в науку в начале 50-х годов англнйскнм хнмнком Франкландом, а четырехвалентность углерода, что особенно важно для органнческой хнмнн, была установлена немецкнм ученым Кекуле. Кекуле н Купер высказывалн мысль н о соедннении атомов углерода друг с другом в цепн. Однако это былн лнш отдельные нден. Целостное ученне о хнмнческом строеннн веществ, о завнснмостн свойств от строення, о возможностн устанавлнвать это строенне н предсказывать существованне новых веществ создал А. М. Бутлеров.

Разработав теорию и подтвердив правильиость ее сиитезом иовых соедииеиий, А. М. Бутлеров ие считал теорию абсолютиой и неизменной. Он утверждал, что оиа должиа развнваться и предвидел, что это развнтне пойдет путем разрешения противоречий между теоретическими знаииями и возиикающими иовымн фактами.

Теория химического строеиия, как и предвидел А. М. Бутлеров, не осталась иеизмениой. Дальнейшее ее развитие шло главиым образом в двух взаимосвязаииых иаправлеииях.

Первое из них было предсказаио самим А. М. Бутлеровым. Ои считал, что иаука в будущем сможет устанавливать ие только

порядок соединения атомов в молекуле, но и их пространственное расположение. Учение о пространственном строении молекул, называемое *стереохимией* (греческое слово «стереос» означает «пространственный»), вошло в науку в 80-х годах прошлого столетия. Оно позволило объяснять и предсказывать новые факты, не вмещавшиеся в рамки прежних теоретических представлений.

Второе направление связано с применением в органической химии учения *об электронном строении атомов,* развитого в физике XX в. Это учение позволило понять природу химической связи атомов, выяснить сущность их взаимного влияния, объяснить причину проявления веществом тех или иных химических свойств.

6. Разъясните на примерах положение теории химического строения о зависимости свойств веществ от их химического строения.

7. Сколько веществ изображено следующими структурными формулами? Ответ поясните:

```
    H  H  H  H                              H  H             H
    |  |  |  |                              |  |             |
 H—C——C——C——C—H   CH3—CH2—CH3          H—C——C—H      CH3—C—CH3
    |  |  |  |                              |  |             |
    H  H  H  H                              |  H            CH3
                                         H—C—H
                                            |
                                            H

    H  H  H                                 CH3
    |  |  |                                  |
 H—C——C——C—H     CH2—CH2—CH3          CH3—C—H
    |  |  |       |                          |
    H  H  H      CH3                        CH3
```

8. Изобразите структурными формулами порядок соединения атомов в молекулах: а) сероводорода, б) оксида углерода (IV), в) фосфорной кислоты.

9. Какие научные положения и идеи явились предпосылкой теории химического строения? Какими учеными они были высказаны?

§ 4. Электронная природа химических связей в органических веществах

При изучении органической химии мы часто будем обращаться к строению атомов элементов и электронной природе химических связей в молекулах. Повторим и несколько дополним наши знания по этим вопросам. Вспомним прежде всего строение атомов некоторых химических элементов (рис. 1).

Атом **водорода**, как вам известно, состоит из ядра и одного *s*-электрона, который при своем движении образует отрицательно заряженное облако сферической (шарообразной) формы; наибольшая плотность этого облака (наибольшая вероятность нахождения электрона) расположена на расстоянии 0,053 нм от ядра[1].

[1] 1 нанометр (нм) $= 10^{-9}$ м.

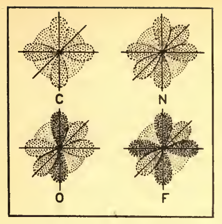


Рис. 1. Схемы строения атомов некоторых элементов второго периода (внутренний двухэлектронный слой на схемах не обозначен).

В атоме **гелия** имеются два s-электрона. При своем движении они образуют общее электронное облако шарообразной формы — о таких электронах говорят, что они спарены[1].

Изобразите схематически строение атомов элементов с порядковыми номерами 3, 4, 5, зная, что третий электрон у атома лития уже не может совмещаться с двумя s-электронами и начинает собой второй электронный слой в атоме.

В атоме **углерода** внутренний электронный слой содержит два s-электрона, как и у рассмотренных вами элементов. В наружном слое атома имеются два спаренных s-электрона и два p-электрона. Облака p-электронов в отличие от s-электронов имеют форму объемных восьмерок. В атоме углерода они не совмещаются, так как, имея одинаковый (отрицательный) заряд, стремятся максимально удалиться друг от друга, поэтому располагаются во взаимно перпендикулярных направлениях.

В атоме **азота** появляется третий p-электрон в наружном слое. Его облако не совмещается в пространстве ни с одним из двух других p-электронов, так как может расположиться обособленно в направлении, перпендикулярном по отношению к ним.

В атоме **кислорода** появляется четвертый p-электрон, он уже не может занять обособленное положение, так как все взаимно перпендикулярные направления p-электронов заняты. Его облако совмещается с одним из p-электронов. Таким образом, в наружном слое атома кислорода наряду с двумя спаренными s-электронами оказываются два спаренных p-электрона и два неспаренных p-электрона.

Теперь уже легко представить, что в атоме **фтора** пятый p-электрон будет спаренным с одним из свободных p-электронов и в атоме остается один неспаренный p-электрон. Аналогичное строение имеет и наружный электронный слой атомов других галогенов, с которыми мы будем встречаться далее.

У атома **неона** и других инертных газов все шесть p-электронов наружного слоя оказываются спаренными (с этим связана их химическая инертность).

Из двух основных видов химической связи — ионной и кова-

[1] Одну область пространства могут занимать два электрона, характеризующиеся разными спинами (см. учебник физики для IX класса, с. 236).

лентной — наиболее характерна для органических соединений **ковалентная связь**.

Когда при химическом взаимодействии два атома приближаются друг к другу, то электронное облако одного атома начинает притягиваться ядром другого атома, а электронное облако второго — ядром первого атома. В результате электронные облака частично перекрываются (большему сближению атомов противодействует взаимное отталкивание положительно заряженных атомных ядер), из двух электронных облаков образуется одно двухэлектронное молекулярное облако, общее для обоих атомов, с наибольшей плотностью в пространстве между ядрами (рис. 2). Движение электронов в поле двух ядер и сгущение электронной плотности в пространстве между ними ведет к возрастанию сил притяжения в молекуле и сопровождается выделением энергии. Образовавшаяся молекула, как обладающая меньшим запасом энергии, оказывается более устойчивой по сравнению с исходными атомами.



Рис. 2. Схемы перекрывания электронных облаков атомов водорода (*А*) и образования общего молекулярного облака (*Б*).

● *Чем больше перекрываются электронные облака при соединении атомов, тем больше выделяется энергии и тем прочнее химическая связь.*

Картина образования ковалентной связи несколько меняется в зависимости от того, какие атомы взаимодействуют. Если соединяются атомы одного и того же элемента, то область перекрывания электронных облаков (образования наибольшей электронной плотности) располагается симметрично между ядрами и связь оказывается неполярной.

Если же ковалентная связь устанавливается между атомами разных элементов, например в случае образования хлороводорода, то область перекрывания электронных облаков в той или иной степени смещается в сторону ядра атома более электроотрицательного элемента. Вероятность нахождения электронов, образующих химическую связь, около одного из ядер здесь оказывается преимущественной. Вследствие этого один из атомов испытывает недостаток электронов и поэтому приобретает (за счет заряда ядра) частичный положительный заряд, а другой атом в связи с избытком электронов (по сравнению с зарядом ядра) — частичный отрицательный заряд. Такая ковалентная связь становится полярной. Надо только иметь в виду, что в данном случае появляются не полные, а лишь частичные заряды (вследствие сдвига, а не полного перехода электрона от одного атома к другому, как это имеет место при образовании ионной связи). Частичные заряды принято изображать буквами $\delta+$ и $\delta-$. Распределение электронной плотности и характер связи

в молекуле хлороводорода выразится в таком случае формулой $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl}$. Иногда смещение электронной плотности химической связи обозначают стрелкой: $H \rightarrow Cl$. Укажите подобным образом, как сместится электронная плотность ковалентной связи C—Cl и как распределятся в этом случае частичные заряды атомов.

Мы рассмотрели, как происходит образование ковалентных связей между атомами. Но химические реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — разрушения одних связей и образования новых связей.

Рассмотрим в общем виде, как может происходить разрыв ковалентных связей в молекулах.

Нетрудно видеть, что возможны три случая разрыва связи между атомами (или группами атомов):

$$A|{:}B \rightarrow A^+ + B^-;\quad A{:}|B \rightarrow A^- + B^+;\quad A\cdot|\cdot B \rightarrow A\cdot + B\cdot$$

В первом и втором случаях разрыв происходит так, что электронная пара, образовавшая химическую связь, остается целиком у одной из частей молекулы (несимметричный разрыв связи). Вследствие полного перехода при этом валентного электрона от одного атома к другому одна частица становится положительно заряженным ионом, а другая — отрицательно заряженным ионом.

В третьем случае при разрыве связи происходит разъединение электронной пары (симметричный разрыв связи). В результате молекула распадается на нейтральные частицы, у каждой из которых остается по одному неспаренному электрону. *Частицы, имеющие неспаренные электроны, называются свободными радикалами.* Они обычно очень неустойчивы, химически весьма активны и быстро превращаются в устойчивые молекулы.

Таким образом, обобщая, можно сказать, что существуют два принципиально различных *способа разрыва* ковалентной связи — *с образованием ионов* и *с образованием свободных радикалов*. Какой из этих способов реализуется в ходе той или иной реакции, зависит от природы атомов и от условий. Все это будет рассмотрено далее на конкретных примерах.

10. Изобразите схемы строения наружных электронных оболочек атомов а) углерода, б) кислорода, в) азота с обозначением в них *s*- и *p*-электронов, не обращаясь к рисунку учебника.

11. Изобразите схему строения молекулы воды, показав в ней перекрывание электронных облаков атома кислорода с электронными облаками атомов водорода.

12. На примере молекулы бромоводорода покажите, как происходит а) ионный, б) свободнорадикальный разрыв ковалентной связи. Реализуются ли в реакциях, известных вам из курса неорганической химии, оба эти вида расщепления связи?

13. Изобразите схематически свободнорадикальный разрыв одной из связей C—H в молекуле метана. Сколько электронов будет в образующемся углеводородном радикале?

2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Изучение органических соединений мы начнем с класса углеводородов, включающего огромное число веществ, образованных лишь двумя химическими элементами — углеродом и водородом. Состав всех углеводородов в самом общем виде может быть выражен формулой C_nH_m. Существует несколько групп (рядов) углеводородов. Ознакомимся прежде всего с предельными углеводородами. Именно к ним принадлежат метан, этан, пропан, бутан, о которых шла речь выше.

§ 5. Строение предельных углеводородов

Принадлежность веществ к этой группе углеводородов определяется характером их строения. Рассмотрим сначала строение наиболее простого углеводорода.

Метан, его строение. Метан CH_4 — газ без цвета и запаха, почти в два раза легче воздуха (подтвердите это расчетом). Он образуется в природе в результате разложения без доступа воздуха остатков растительных и животных организмов. Поэтому он может быть обнаружен, например, в заболоченных водоемах, в каменноугольных шахтах. В значительных количествах метан содержится в газах, выделяющихся при добыче нефти. Больше всего метана в природном газе, который широко используется сейчас в качестве топлива в быту и на производстве.

В молекуле метана химические связи атомов водорода с атомом углерода осуществляются общими электронными парами и носят ковалентный характер. Атомы водорода при этом приобретают завершенную оболочку из двух электронов, а атом углерода — устойчивый октет электронов:

```
   H                H
 H:C:H     или      |
   H             H—C—H
                    |
                    H
```

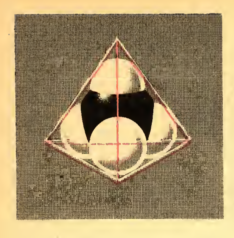


Рис. 3. Модель молекулы метана.

Когда в органической химии стало развиваться учение о пространственном строении молекул, было выяснено, что молекула метана в действительности имеет тетраэдрическую форму, а не плоскую, как мы изображаем на бумаге (рис. 3).

Рассмотрим, почему же молекула метана представляет собою тетраэдр. Мы должны исходить, очевидно, из строения атома углерода. Но здесь мы сталкиваемся с противоречием. У атомов углерода четыре валентных электрона, два из них являются спаренными *s*-электронами, они не могут образовывать химических связей с атомами водорода. Химические связи могут установиться только за счет двух неспаренных *p*-электронов. Но тогда молекула метана должна иметь формулу не CH_4, а CH_2, что не соответствует действительности. Такое противоречие устраняется следующей трактовкой образования химических связей.

Когда атом углерода вступает во взаимодействие с атомами водорода, *s*-электроны наружного слоя в нем распариваются, один из них занимает вакантное место третьего *p*-электрона и образует при своем движении облако в виде объемной восьмерки, перпендикулярное по отношению к облакам двух других *p*-электронов. Атом при этом переходит, как говорят, в *возбужденное состояние.* Теперь все четыре валентных электрона стали неспаренными, они могут образовать четыре химические связи. Но возникает новое противоречие. Три *p*-электрона должны образовать три химические связи с атомами водорода во взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. под углом 90°, а четвертый атом водорода мог бы присоединяться в произвольном направлении, так как облако *s*-электрона имеет шарообразную форму, и эти связи, оче-

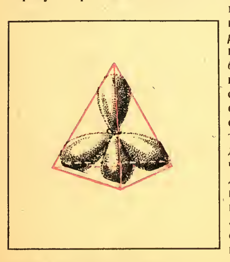


Рис. 4. Гибридные электронные облака атома углерода.

видно, отличались бы по свойствам. Между тем известно, что все связи С—Н в молекуле метана совершенно одинаковы и расположены под углом 109°28′. Разрешить это противоречие помогает представление о *гибридизации* электронных облаков.

В процессе образования химических связей облака всех валентных электронов атома углерода (одного *s*- и трех *p*-электронов) выравниваются, становятся одинаковыми (рис. 4). При этом все они принимают форму несимметричных, вытянутых в направлении к вершинам тетраэдра объемных восьмерок (несимметричное распределение электронной плотности означает, что вероятность нахождения электрона по одну сторону от ядра больше, чем по другую).

Угол между осями гибридных электронных облаков оказывается равным 109°28′, что позволяет им, как одноименно заряженным, максимально удалиться друг от друга. Будучи вытянутыми к вершинам тетраэдра, такие облака могут значительно перекрываться с электронными облаками водородных атомов, что ведет к большому выделению энергии и образованию прочных, одинаковых по свойствам, химических связей (рис. 5, *А*).

Гибридизация может распространяться на разное число электронных облаков. В данном случае в гибридизации участвуют облако *s*-электрона и облака трех *p*-электронов. Такой вид ее называется sp^3*-гибридизацией.*

Тетраэдрическая форма молекулы метана обусловливается, следовательно, тетраэдрическим направлением четырех гибридных электронных облаков атома углерода в химическом соединении.

Поскольку электроны при образовании ковалентных связей образуют общие для связываемых атомов облака, охватывающие

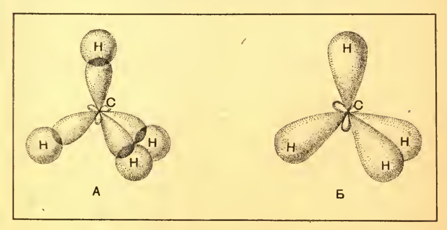


Рис. 5. Ковалентные химические связи в молекуле метана:
А — перекрывание электронных облаков атома углерода с атомами водорода; *Б* — образование общих электронных облаков связей С—Н.

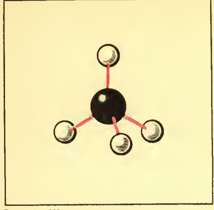


Рис. 6. Шаростержневая модель молекулы метана.

оба ядра, электронное строение молекулы метана можно еще изобразить так, как показано на рисунке 5, *Б*.

При изучении органических веществ мы часто будем пользоваться моделями молекул. На рисунке 3 представлена *масштабная* модель молекулы метана. Детали модели, изображающие атомы элементов, выполняются в определенном масштабе, поэтому модель примерно правильно передает соотношение размеров атомов и внешнюю тетраэдрическую форму молекулы. На рисунке 6 приведена *шаростержневая* модель молекулы. В ней детали, изображающие атомы, соединяются на некотором расстоянии друг от друга посредством стерженьков, изображающих валентные связи. Такая модель дает наглядное представление о том, какие атомы с какими соединены, но она не передает относительных размеров и внешней формы молекулы.

В самом деле, на основании шаростержневой модели можно предположить, что атомы в молекуле довольно далеко расположены друг от друга. В действительности это, конечно, не так. Химическое взаимодействие между атомами, как мы знаем, возможно только при их непосредственном контакте (взаимодействии внешних электронов). Чтобы при пользовании такими моделями не впасть в ошибку, следует считать, что шарики изображают не атомы, а центры атомов или их ядра и что пространство между ними заполнено электронными облаками, образующими химические связи в направлении стерженьков, скрепляющих шарики.

Строение углеводородов ряда метана. В природном газе и особенно в нефти содержится много других углеводородов, сходных с метаном по строению и свойствам. Сведения о некоторых из них приведены в таблице 1. Обратите внимание на их названия и физические признаки.

Первые четыре вещества этого ряда имеют исторически сложившиеся названия. Названия углеводородов, начиная с пентана, образованы преимущественно от греческих названий чисел.

Для наименования всех предельных углеводородов принят суффикс-ан.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что с увеличением относительной молекулярной массы[1] в общем последовательно

[1] Далее в учебнике вместо относительной молекулярной массы для краткости будет употребляться термин «молекулярная масса». Однако всегда следует помнить, что эта величина относительная и безразмерная.

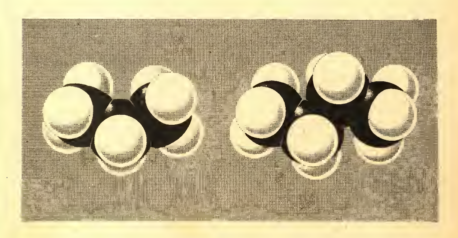
Таблица 1. **Предельные углеводороды (неразветвленного строения)**

Углеводороды	Формула	Температура (в °С)	
		плавления	кипения
Метан	CH_4	—182	—162
Этан	C_2H_6	—183	—89
Пропан	C_3H_8	—187	—42
Бутан	C_4H_{10}	—138	—0,5
Пентан	C_5H_{12}	—130	+36
Гексан	C_6H_{14}	—95	+69
Гептан	C_7H_{16}	—91	+98
Октан	C_8H_{18}	—57	+126
Нонан	C_9H_{20}	—54	+151
Декан	$C_{10}H_{22}$	—30	+174
и т. д.			

возрастают температуры плавлеиия и кипения углеводородов. Первые четыре вещества (C_1—C_4) при обычных условиях — газы; следующие одиниадцать углеводородов (C_5—C_{15}) — жидкости; иачииая с углеводорода $C_{16}H_{34}$ — твердые вещества.

Рассматривая молекуляриые формулы веществ, вы заметили постояиную разиицу в составе молекул при переходе от одиого члеиа ряда к другому иа группу атомов CH_2 (эта группа иазывается метилеиом). Если число атомов углерода в молекуле принять за n, то состав всех этих углеводородов можио выразить общей формулой C_nH_{2n+2}.

Все предельиые углеводороды иерастворимы в воде, ио могут растворяться в оргаиических растворителях.



Рнс. 7. Моделн молекул пропана н бутана.

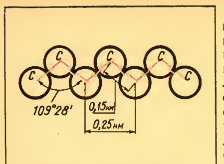


Рис. 8. Зигзагообразное строение углеродной цепи.

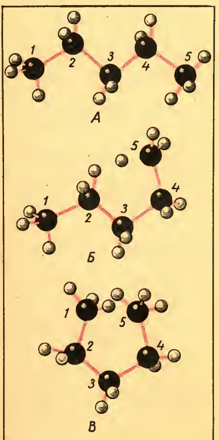


Рис. 9. Модели молекул *н*-пентана.

С образованием новых веществ в результате количественного изменения состава мы встречаемся в химии постоянно. Вспомните, например, различия в составе молекул и свойствах кислорода и озона, оксидов азота и оксидов углерода. На примере углеводородов это явление проявляется особенно ярко. «Химию, — говорит Энгельс, — можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава».

С химическим строением предельных углеводородов мы ознакомились ранее, при изучении теории А. М. Бутлерова. Нам известно и явление изомерии в ряду углеводородов — изомерии углеродного скелета молекул, обусловливающей возможность существования разных веществ одного и того же состава. Рассмотрим пространственное и электронное строение этих соединений.

На рисунке 7 изображены модели молекул пропана и бутана. Мы замечаем, что атомы углерода в них расположены не по прямой линии, как мы пишем в структурных формулах, а зигзагообразно. Причина этого в том же тетраэдрическом направлении валентных связей атомов углерода.

Предположим, что к одному атому углерода присоединился другой атом углерода. У этого последнего остались три свободные единицы валентности, все они направлены к вершинам тетраэдра. Следующий атом углерода может присоединиться, очевидно, только в од-

ном из этих направлений. Углеродная цепь в таком случае неизменно принимает зигзагообразную форму (рис. 8). Угол между ковалентными связями, соединяющими атомы углерода в такой цепи, как и в молекуле метана, 109°28′. Расстояние между соседними атомами углерода, вернее между центрами атомов, составляет 0,154 нм.

Зигзагообразная цепь атомов углерода может принимать различные пространственные формы. Это связано с тем, что атомы в молекуле могут относительно свободно вращаться вокруг химических связей. Соберите модель молекулы пентана, как показано на рисунке 9, *А*, и поверните четвертый атом на 180° вокруг оси, соединяющей его с третьим атомом. Углеродная цепь у вас получится сильно изогнутой (рис. 9, *Б*). А если так же повернуть еще второй атом углерода, то молекула примет почти кольцеобразную форму (рис. 9, *В*). Такое вращение существует в молекулах как проявление теплового движения (если нет препятствующих этому факторов). Наиболее энергетически выгодной является форма *А* с наибольшим удалением атомов друг от друга. Однако все эти разновидности легко переходят одна в другую, химическое строение их при этом (последовательность связи атомов в молекулах) остается неизменным и однозначно выражается формулой $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$.

Замечательное свойство атомов углерода соединяться друг с другом в длинные цепи связано с положением элемента в периодической системе и строением его атомов.

Углерод находится во втором малом периоде и возглавляет собой главную подгруппу четвертой группы элементов. Радиус его атома сравнительно невелик, в наружном электронном слое атом имеет четыре электрона. При химической реакции у атома углерода трудно полностью оторвать четыре валентных электрона, равно как и присоединить к нему столько же электронов от других атомов до образования полного октета. Поэтому углерод почти не образует ионных соединений.

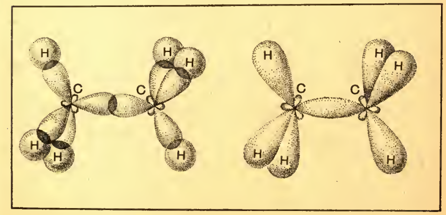


Рис. 10. Образование ковалентной связи между атомами углерода.

Но он легко образует ковалентные связи. Поскольку свойство отдавать и притягивать электроны при установлении ковалентных связей у него выражено примерно одинаково, такие связи образуются и между атомами углерода (рис. 10).

Обозначая, как и ранее, двумя точками перекрывающиеся электронные облака при образовании ковалентных связей, можно следующим образом изобразить электронные формулы предельных углеводородов:

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & H & & H & & H & & H \\
 & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot \\
H & : & C & : & C & : & C & : & C : H, \\
 & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot \\
 & & H & & H & & H & & H
\end{array}
$$

которые также не передают их зигзагообразного строения.

При разрыве связей молекулы углеводородов могут превращаться в свободные радикалы. При отрыве одного атома водорода от молекулы они образуют одновалентные радикалы с одним неспаренным электроном, например:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & H & & H \\
 & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot \\
H & : & C & : & C\cdot \\
 & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot \\
 & & H & & H
\end{array}
\quad \text{или} \quad
\begin{array}{ccccc}
 & & H & & H \\
 & & | & & | \\
H & — & C & — & C— \\
 & & | & & | \\
 & & H & & H
\end{array}
$$

Названия подобных радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путем изменения суффикса -ан на -ил: метил CH_3—, этил C_2H_5—, пропил C_3H_7— и т. д.

С образованием радикалов в процессе реакций и особенно с наличием их в составе органических веществ (в таком случае они не называются свободными радикалами) мы будем часто встречаться при дальнейшем изучении органической химии.

Зная строение углеводородов, можно понять зависимость их физических свойств от молекулярной массы. С ростом углеводородной цепи возрастают силы притяжения между молекулами, и поэтому требуется все более высокая температура для преодоления этих сил, чтобы могло произойти плавление или кипение веществ. Физические свойства зависят и от пространственного строения молекул. Например, углеводороды с разветвленной цепью атомов кипят при более низкой температуре, чем их изомеры неразветвленного строения. В этом вы легко убедитесь, сопоставив температуры кипения бутана и изобутана, пентана нормального строения и двух его изомеров (с. 11). Такому явлению можно дать следующее объяснение. Молекулы неразветвленного строения плотнее примыкают друг к другу и сильнее взаимодействуют между собой, чем молекулы разветвленного строения, поэтому для преодоления межмолекулярных сил в

первом случае требуется более сильное нагревание; чем больше разветвлены молекулы вещества, тем меньше межмолекулярное взаимодействие и тем ниже его температура кипения.

Номенклатура углеводородов. Когда мы встречаемся с явлением изомерии, то названия углеводородов, которыми пользовались до сих пор, оказываются недостаточными. Называя, например, вещество пентаном, мы не указываем, собственно, о каком из изомеров идет речь. Возникает необходимость дать изомерным веществам индивидуальные названия с учетом строения их углеродного скелета.

Существуют различные системы номенклатуры органических соединений.

На международных совещаниях химиков была выработана международная систематическая номенклатура. В основу ее положено название углеводородов нормального (неразветвленного) строения: *метан, этан, пропан, бутан, пентан* и т. д. Чтобы составить название углеводорода с разветвленной цепью, его рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном углеводороде углеводородными радикалами. Для этого *выделяют наиболее длинную цепь атомов углерода* и нумеруют их начиная с того конца, к которому ближе разветвление. В названии вещества цифрой указывают, при каком атоме углерода находится замещающая группа (радикал); если замещающих групп несколько, цифрами отмечают каждую из них. В тех случаях, когда разветвление начинается при атомах углерода, равноудаленных от концов главной цепи, нумерацию ведут с того конца, к которому ближе расположен радикал, имеющий более простое строение.

Все это вы легко можете уяснить на следующих примерах:

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$$

2-Метилбутан

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{3}{C}H_3$$

2,2-Диметилпропан

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$$

2,3-Диметилпентан

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H(C_2H_5)-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H$$

2-Метил-4-этилгексан

Для обозначения углеводородов нормального строения в начале названия ставят букву *н*: *н*-бутан, *н*-гексан и т. п.

1. Как на основе электронной теории объяснить: а) тетраэдрическое строение молекулы метана; б) зигзагообразное строение углеродной цепи?
2. Покажите на примерах, как изменяются физические свойства веществ в ряду предельных углеводородов. Начертите график, показывающий зависимость между числом атомов углерода в молекуле углеводорода и одним из его физических свойств.
3. Составьте молекулярные формулы углеводородов ряда метана, в молекулах которых содержится: а) 18 атомов углерода, б) 21 атом углерода, в) 28 атомов водорода.
4. Какие из веществ, формулы которых здесь приведены, относятся к предельным углеводородам: C_2H_4, C_3H_8, $C_{10}H_{22}$, C_6H_6, $C_{12}H_{24}$?
5. Сколько веществ обозначено следующими формулами:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-CH_2-CH_3$; б) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$; $\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \quad CH-CH_3 \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$?

6. Составьте структурные формулы всех изомеров *н*-гексана.
7. Укажите изомеры среди веществ, формулы которых приведены ниже:

а) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-CH_3$; б) $CH_3-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-CH_3$; в) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3\atop |}{\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{C}}-CH_3$;

г) $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-CH_3$; д) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$;

е) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$; ж) $CH_3-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-\overset{\displaystyle CH_3\atop |}{\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{C}}-CH_3$.

8. Изобразите электронные формулы:
а) *н*-пентана C_5H_{12}, б) изобутана $CH_3-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-CH_3$.

9. Какие частицы называются свободными радикалами? Как объяснить, что они обычно не способны к длительному существованию?
10. Назовите по систематической номенклатуре вещества, формулы которых приведены ниже:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-CH_3$; б) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3\atop |}{\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{C}}-CH_2-CH_3$;

в) $CH_3-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH}-CH_3$; г) $CH_3-\underset{\displaystyle |\atop CH_2-CH_3}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$.

11. Составьте структурные формулы: а) 3-этилгептана; б) 2,4-диметилгексана; в) 2-метил-3-этилгептана; г) 3-метил-5-этилгептана.
12. Найдите молекулярную формулу вещества, содержащего по массе 82,8% углерода и 17,2% водорода; плотность вещества при нормальных условиях — 2,59 г/л.

13. Прн сжиганнн углеводорода массой 8,8 г образовалось 26,4 г окснда углерода (IV). Плотиость вещества при нормальных условиях — 1,96 г/л. Найднте его молекуляриую формулу.

Приготовьте дома из пластилнна или другого матернала моделн молекул: а) пропана; б) всех нзомерных пентанов, аналогнчные изображенным на рисунке 7.

§ 6. Химические свойства предельных углеводородов. Механизм реакции замещения

Химические свойства. Углеводороды горят на воздухе, выделяя большое количество теплоты. Горение метана выражается уравнением:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 880 \text{ кДж}$$[1]

Исследуя продукты горения, можно подтвердить наличие углерода и водорода в метане. Подожжем газ, собранный в стеклянном цилиндре. После того как горение прекратится, мы заметим, что стенки внутри цилиндра стали влажными. Прильем затем в цилиндр известковой воды — она помутнеет. Из этих наблюдений следует, что при горении метана образуются вода и оксид углерода (IV). Очевидно, что водород и углерод, необходимые для образования этих веществ, входили в состав метана.

Смесь метана с кислородом или воздухом при поджигании может взрываться. Наиболее сильный взрыв получается, если смешать метан с кислородом в объемном отношении 1:2 (см. уравнение). Оптимальное отношение объемов при взрыве метана с воздухом 1:10 (почему?). Взрыв меньшей силы может происходить и при некоторых других объемных отношениях газов. Поэтому опасны смеси метана с воздухом в каменноугольных шахтах, в заводских котельных, в квартирах. Чтобы обеспечить безопасность работы в шахтах, устанавливают автоматические приборы — анализаторы, сигнализирующие о появлении газа, а также мощные вентиляционные устройства.

Аналогично, горение пропана может быть выражено уравнением:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + Q$$

При горении углеводородов, имеющих значительную молекулярную массу, мы можем наблюдать некоторые особенности. Поместим в фарфоровую чашечку кусочек парафина, представляющего собой смесь твердых углеводородов, расплавим его и подожжем. Мы заметим, что при горении образуется много копоти. Когда горят газообразные вещества, они хорошо смешиваются с воздухом и поэтому обычно сгорают полностью. При

---

[1] Прн составлеини уравнеинй реакцнй в органнческой хнмнн знак равенства обычно заменяют стрелкой (нли двумя противоположио направленнымн стрелкамн).

гореиии расплавлениого парафииа кислорода ие хватает для сгораиия всего углерода и углерод выделяется в свободиом виде.

При сильиом иагреваиии углеводороды разлагаются иа простые вещества — углерод и водород:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 - Q$$

$$C_2H_6 \rightarrow 2C + 3H_2 - Q$$

Эти реакции могут служить подтверждеиием молекуляриой формулы вещества: при разложеиии метаиа образуется двойиой, а при разложении этаиа тройной объем водорода по сравиеиию с объемом исходного газа (объем углерода как твердого вещества в расчет ие принимается).

Характериа для углеводородов реакция с галогеиами, в частиости с хлором. Если смесь метаиа с хлором в закрытом стеклянiом цилиидре выставить иа рассеяииый солиечный свет (при прямом солнечиом освещеиии может произойти взрыв), то можио заметить постепеииое ослаблеиие желто-зеленой окраски хлора вследствие взаимодействия его с метаиом. Первая стадия этой фотохимической реакции выражается уравиением:

$$\begin{array}{c}H\\|\\H-C-H\\|\\H\end{array} + Cl_2 \longrightarrow \begin{array}{c}H\\|\\H-C-Cl\\|\\H\end{array} + HCl$$

Хлорметан

Но обычио реакция ие остаиавливается иа стадии образования хлорметаиа, оиа продолжается далее:

$$\begin{array}{c}Cl\\|\\H-C-H\\|\\H\end{array} + Cl_2 \longrightarrow \begin{array}{c}Cl\\|\\H-C-Cl\\|\\H\end{array} + HCl$$

Дихлорметан

$$\begin{array}{c}Cl\\|\\Cl-C-H\\|\\H\end{array} + Cl_2 \longrightarrow \begin{array}{c}Cl\\|\\Cl-C-Cl\\|\\H\end{array} + HCl$$

Трихлорметан

$$\begin{array}{c}Cl\\|\\Cl-C-H\\|\\Cl\end{array} + Cl_2 \longrightarrow \begin{array}{c}Cl\\|\\Cl-C-Cl\\|\\Cl\end{array} + HCl$$

Тетрахлорметан

Последовательную цепь реакций метана с хлором можно выразить следующей краткой схемой:

$$CH_4 \xrightarrow{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{+Cl_2} CCl_4$$

Аналогично хлор взаимодействует с другими углеводородами, например:

$$CH_3-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Хлорэтан}}{CH_3-CH_2Cl} + HCl$$

$$CH_3-CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{1,1-Дихлорэтан}}{CH_3-CHCl_2} + HCl$$

Процесс замещения атомов водорода в органическом веществе атомами хлора называется *реакцией хлорирования*. В результате реакции образуется обычно смесь хлорпроизводных соответствующего углерода.

Рассмотренная реакция несколько отличается от реакций замещения, с которыми мы знакомились при изучении неорганической химии. Там в результате реакции замещения получались всегда сложное и простое вещества. В данной реакции образуются два сложных вещества. Таким образом, здесь наиболее существенным признаком для отнесения реакции к данному типу оказывается характер изменений в исходном органическом веществе, а в нем, несомненно, произошло замещение одних атомов другими.

Положение атомов галогена в молекулах хлорпроизводных согласно систематической номенклатуре отмечается в названии вещества цифрой, подобно тому как указывается положение углеводородных радикалов. Галогенопроизводные пропана, например, будут иметь названия:

$$\underset{\text{1-Хлорпропан}}{\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_3} \qquad \underset{\text{2-Хлорпропан}}{CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{CH}}-CH_3} \qquad \underset{\text{2,2-Дихлорпропан}}{CH_3-\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3}$$

Если углеводороды содержат не менее четырех атомов углерода в молекуле, они могут *изомеризоваться*. Например, бутан при нагревании в присутствии хлорида алюминия превращается в изобутан:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

Объясните, почему углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле не подвергаются реакции изомеризации.

При характеристике химических свойств веществ часто выясняют их отношение к кислотам, щелочам, окислителям. При обычных условиях эти реагенты на данные углеводороды не действуют. Например, если пропускать метан через раствор перманганата калия $KMnO_4$, являющегося сильным окислителем, то фиолетовая окраска, присущая раствору перманганата, не исчезает, значит, он не претерпевает изменений, не проявляет своего окисляющего действия.

Не вступают рассматриваемые углеводороды и в реакции соединения с другими веществами, так как атомы углерода в их молекулах уже полностью проявили свою валентность, у них нет более электронов для установления дополнительных ковалентных связей. Эти соединения до предела насыщены атомами водорода. Вот почему они называются *предельными* или *насыщенными* углеводородами. Их называют еще *парафинами* (parum affinis — мало сродства).

Как видим, предельные углеводороды сходны по своим химическим свойствам, это объясняется общим характером их химического строения. Но сходство свойств не есть их полное тождество. Вспомните, какие различия в проявлении веществами одних и тех же свойств мы отмечали выше.

Вещества, сходные по строению и химическим свойствам и отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп атомов CH_2, называются гомологами и образуют ***гомологический ряд***. Рассмотренные нами углеводороды — метан, этан, пропан, бутан и т. д. — гомологи; они образуют гомологический ряд предельных углеводородов, или парафинов. Метиленовая группа атомов CH_2 называется *гомологической разностью состава*.

Механизм реакции замещения. Приведенные выше уравнения взаимодействия углеводородов с хлором очень схематично выражают данный процесс. В действительности реакции идут сложнее через образование свободных радикалов. Рассмотрим это на примере хлорирования метана. При поглощении световой энергии (кванта света) или при сильном нагревании молекула хлора распадается на атомы (связи в ней менее прочные, чем в молекуле метана):

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \xrightarrow{h\nu} :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Каждый из образовавшихся атомов хлора имеет по семи электронов в наружном электронном слое, в их числе один неспаренный электрон. Такой атом, будучи по существу свободным радикалом, обладает большим запасом энергии и особенно высокой химической активностью. Когда атом хлора сближается с молекулой метана, его электрон начинает взаимодействовать с электронным облаком атома водорода, между этими атомами

устанавливается ковалентная связь и образуется молекула хлороводорода:

$$H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}:H + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}\cdot + H:\ddot{Cl}:$$

Молекула метана превращается в частицу с одним неспаренным электроном. Образовавшийся радикал метил существует в свободном состоянии примерно $8 \cdot 10^{-3}$ с, он быстро вступает во взаимодействие с другой молекулой хлора, разрывая в ней связь атомов н образуя молекулу хлорметана:

$$H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}\cdot + :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \longrightarrow H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}:\ddot{Cl}: + \cdot\ddot{Cl}:$$

Образовавшийся атом хлора взаимодействует со следующей молекулой метана. Так процесс может продолжаться до тех пор, пока в ходе реакции не прекратится образование свободных радикалов, что может наступить, например, при их соединенин друг с другом:

$$H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot + \cdot\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H \longrightarrow H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H$$

Подобные реакции, представляющие собой цепь последовательных превращений, называют *цепными реакциями*. Протекают они по *свободнорадикальному механизму*.

В разработке теории цепных реакций большая роль принадлежит академику Н. Н. Семенову, удостоенному за выдающиеся труды в этой области Нобелевской премии.

Электронное строение галогенопроизводных имеет некоторые особенности.

В молекуле хлорметана наибольшая электронная плотность связи (область перекрывания электронных облаков) атомов хлора и углерода смещена в сторону хлора, как более электроотрицательного элемента. Вследствие этого атом хлора приобретает частнчный отрицательный заряд, а атом углерода — частичный положительный заряд:

$$H_3\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Cl} \quad \text{или} \quad H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\rightarrow Cl$$

Влияние хлора распространяется далее в молекуле. Атом углерода, чтобы частично компенсировать возникший положительный заряд, смещает в свою сторону электронную плотность связей С — Н. В этом одна из причин того, что атомы водорода в молекуле хлорметана оказываются как бы менее прочно связанными с атомом углерода и далее легче замещаются на хлор, чем первый атом водорода в молекуле метана. Но влияние атомов взаимно. Здесь не только атом хлора повлиял на атомы радикала метила, но и сам испытывает их влияние. Он, например, не отщепляется в виде иона Cl^- и не образует осадка хлорида серебра при действии на галогенопроизводное нитрата серебра.

Рассмотрите электронное строение молекулы дихлорметана CH_2Cl_2. Что вы можете сказать о величине положительного заряда на атоме углерода и сдвиге электронной плотности связей С — Н по сравнению с молекулой хлорметана CH_3Cl?

14. Как опытным путем можно отличить метан от водорода?
15. Какой объем оксида углерода (IV) (в пересчете на н. у.) образуется при сгорании 5 моль метана?
16. Какой объем водорода (при н. у.) образуется при полном термическом разложении 2 моль метана?
17. Какой объем воздуха (при н. у.) потребуется для полного сжигания смеси 3 моль метана и 20 л этана?
18. Бром действует на метан подобно хлору. Составьте уравнения реакций последовательного бромирования метана.
19. Как объяснить, почему вследствие сдвига электронной пары в хлорметане от атома углерода к атому хлора первый из них получает частичный положительный заряд, а второй — частичный отрицательный заряд и почему эти заряды частичные, а не полные?
20. Вычислите, во сколько раз плотность тетрахлорметана больше плотности воздуха. Чем, по-вашему, объясняется негорючесть этого вещества?
21. Составьте уравнения: а) реакции разложения пропана на простые вещества при сильном нагревании; б) двух-трех реакций последовательного хлорирования пропана. Объясните, как реакция разложения может быть использована для подтверждения молекулярной формулы пропана.
22. Для вещества, имеющего строение $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$, приведите структурные формулы двух гомологов и двух изомеров.

§ 7. Применение и получение предельных углеводородов

Применение углеводородов. Высокая теплота сгорания углеводородов обусловливает использование их в качестве горючего в быту и на производстве. Наиболее широко в этих целях используется метан в составе природного газа. Получило распространение также применение пропана и бутана в виде «сжиженного газа», особенно в тех местностях, где нет подводки природного газа. Жидкие углеводороды используются как горючее для двигателей внутреннего сгорания в автомашинах, самолетах и т. д.

Как весьма доступный углеводород, метан все в большей степени используется в качестве химического сырья.

Реакции горения и разложения его используются в производстве сажи, идущей на получение типографской краски и резиновых изделий из каучука. С этой целью в специальные печи вместе с метаном подается такое количество воздуха, чтобы сгорела лишь часть газа. Под действием развивающейся при горении высокой температуры другая часть газа разлагается, образуя тонкодисперсную сажу.

Метан — основной источник получения водорода в промышленности для синтеза аммиака и ряда органических соединений. Наиболее распространенный способ получения водорода из метана — взаимодействие его с водяным паром. Реакцию проводят при температуре около 800°С в присутствии никелевого катализатора:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$$

Для некоторых синтезов используется непосредственно образующаяся смесь газов. Если же для последующих процессов нужен чистый водород (как в случае получения аммиака), оксид углерода (II) удаляют каталитическим окислением его водяным паром:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Освободиться от оксида углерода (IV) уже не представляет большой сложности. Какие способы вы для этого предложили бы?

Реакцией хлорирования получают хлорпроизводные метана. Все они находят практическое применение.

Хлорметан CH_3Cl — газ. Как вещество, легко переходящее в жидкое состояние и поглощающее большое количество теплоты при последующем испарении, он применяется в качестве хладагента в холодильных установках.

Дихлорметан CH_2Cl_2, трихлорметан (хлороформ) $CHCl_3$ и тетрахлорметан CCl_4 — жидкости, они используются как растворители.

Тетрахлорметан применяется, кроме того, при тушении огня (особенно в тех случаях, когда для этого нельзя использовать воду), так как тяжелые негорючие пары этого вещества, образующиеся при испарении жидкости, быстро изолируют горящий предмет от кислорода воздуха.

При хлорировании метана образуется много хлороводорода (см. уравнения). Растворяя его в воде, получают соляную кислоту.

В последнее время из метана получают ацетилен, необходимый для синтеза многих органических веществ.

Из гомологов метана путем реакции изомеризации получают углеводороды разветвленного строения. Они используются в производстве каучуков и высококачественных сортов бензина. Высшие углеводороды служат исходными веществами для получения синтетических моющих средств.

Путем химической переработки предельные углеводороды часто превращают в непредельные углеводороды, химически

более активные, из которых синтезируют многочисленные органические вещества.

Получение углеводородов. Предельные углеводороды в больших количествах содержатся в природном газе и нефти. Из этих природных источников и извлекают их для использования в качестве топлива и химического сырья.

В теоретическом отношении интересна реакция синтеза метана, так как она показывает возможность перехода от простых веществ к органическим соединениям. Реакция идет при нагревании углерода с водородом в присутствии порошкообразного никеля в качестве катализатора:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

Сопоставляя эту реакцию с термическим разложением метана (с. 28), мы должны сделать вывод, что она обратима. Учитывая тепловой эффект реакции, можно записать следующее уравнение:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + 75\ \text{кДж}$$

На основании данного уравнения можно высказать предположение о том, какие условия способствуют сдвигу равновесия в сторону получения метана, а какие будут вызывать его разложение. Так как синтез метана — реакция экзотермическая, то сильное нагревание не будет способствовать повышению выхода продукта; равновесие сместится в сторону образования исходных продуктов. При слабом нагревании будет недостаточна скорость образования метана. Поэтому оптимальная температура синтеза метана примерно 500°С, а для разложения его нагревание ведут выше 1000°С.

На смещение равновесия влияет и изменение давления. Так как слева направо реакция идет с уменьшением объемов газа, то повышение давления будет способствовать образованию метана, а уменьшение давления, напротив, его разложению.

23. Взаимодействие метана с водяным паром — реакция обратимая. Преобразуйте соответственно уравнение реакции, приведенное на с. 33, и поясните, в каком направлении будет смещаться химическое равновесие при повышении давления.

24. 2-Метилбутан используется в качестве исходного вещества при синтезе изопренового каучука. Этот углеводород может быть получен из *н*-пентана. Составьте уравнение реакции. К какому типу эта реакция относится?

25. В качестве хладагента в холодильных установках наиболее широко используется дифтордихлорметан (фреон-12) — газ, легко переходящий в жидкое состояние. Составьте структурную и электронную формулы дифтордихлорметана.

Приготовьте дома модели молекул: а) хлорэтана, б) дифтордихлорметана, пользуясь пластилином разной окраски для обозначения разных атомов. Решите при помощи моделирования, одно или два вещества представлены следующими формулами:

```
      F                 F
      |                 |
  Cl—C—Cl          Cl—C—F
      |                 |
      F                 Cl
```

§ 8. Циклопарафины

Кроме рассмотренных нами предельных углеводородов с открытой цепью атомов — парафинов, существуют углеводороды замкнутого, циклического строения. Их называют циклопарафинами, например:

$$\begin{array}{ccc} H_2C-CH_2 & & \\ | \quad\;\; | & & \\ H_2C-CH_2 & & \end{array}$$

Циклобутан Циклопентан Циклогексан

Циклопарафины отличаются по составу от соответствующих им парафинов тем, что в их молекулах содержится на два атома водорода меньше. За счет отщепления этих атомов замыкается углеродное кольцо. Схематично это можно представить так:

$$H-\underset{H_2C}{\overset{H}{C}}-H \quad H-\underset{CH_2}{\overset{H}{C}}-H \quad (CH_2) \longrightarrow H_2C-CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ CH_2 \text{ (цикл)} + H_2$$

Поэтому общая формула циклопарафинов C_nH_{2n}.

Практически синтез циклических углеводородов осуществляется иным путем, например через дигалогенопроизводные углеводородов (нагревание с металлическим натрием):

$$H_2C\langle{CH_2-CH_2Br \atop CH_2-CH_2Br} + 2Na \longrightarrow H_2C\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2} + 2NaBr$$

Чтобы возможность превращения пентана в циклопентан стала ясной, вспомним, что молекулы углеводородов вследствие вращения атомов углерода вокруг связей могут принимать различную форму. Ранее мы уже видели (с. 22), как близко при этом могут подходить крайние атомы углерода друг к другу. Это и позволяет молекуле замкнуться в кольцо (рис. 11).

Молекулы циклопарафинов часто содержат боковые углеводородные цепи, например:

CH$_2$
H$_2$C   CH — CH$_3$
H$_2$C — CH$_2$

Метилциклопентан

CH$_2$
H$_2$C   CH — CH$_2$ — CH$_3$
H$_2$C   CH$_2$
CH$_2$

Этилциклогексан

Циклопарафины указанного строения имеют много общего с парафинами: химически они малоактивны, горючи, атомы водорода в них могут замещаться галогенами.

При образовании циклопарафинов с тремя и четырьмя атомами углерода в молекуле валентные связи углеродных атомов значительно **отклоняются** от направления к вершинам тетраэдра, т. е. от угла 109°28′. Поэтому в циклах появляется напряжение, и они оказываются менее прочными, чем пяти- и шестичленные.

CH$_2$
H$_2$C — CH$_2$

Циклопропан

H$_2$C — CH$_2$
H$_2$C — CH$_2$

Циклобутан

Пяти- и шестичленные циклопарафины были впервые открыты в нефти профессором Московского университета В. В. Марковниковым. Отсюда их другое название — нафтены. Как вещества, составляющие основную часть многих нефтей и получаемых из них нефтепродуктов, они имеют большое практическое значение.

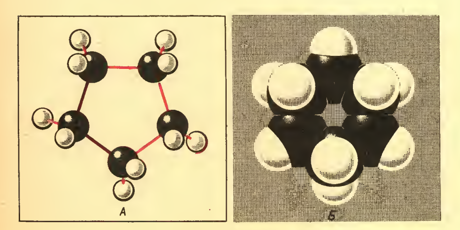


Рис. 11. Модели молекул циклопарафинов:
А — шаростержневая модель циклопентана; *Б* — масштабная модель циклогексана (видны не все атомы водорода).

26. Можно ли циклогексан считать: а) изомером, б) гомологом *н*-гексана? Ответ поясните.

27. Как вы объясните, почему циклопарафины с тремя и четырьмя атомами углерода в молекуле, когда угол между связями углеродных атомов становится меньше 109°28′, оказываются менее устойчивыми?

28. Составьте уравнения реакций: а) полного сгорания циклопентана, б) получения хлорциклогексана из циклогексана. Составьте электронную формулу хлорциклогексана.

1. Выполните из пластилина масштабные модели молекул: а) циклопентана, б) метилциклопентана.

2. Изготовьте дома шаростержневую модель 1,5-дибромпентана и путем вращения звеньев убедитесь, при какой форме молекулы может происходить образование цикла.

3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Среди углеводородов обширную, практически очень важную группу составляют непредельные соединения. Ознакомимся с их особенностями.

§ 9. Строение углеводородов ряда этилена

Подобно тому как метан начинает собой ряд предельных углеводородов, простейшим представителем большой группы непредельных углеводородов является этилен.

Этилен, его строение. Этилен — бесцветный газ, немного легче воздуха, почти не имеет запаха. Принадлежность его к углеводородам можно установить путем исследования продуктов горения вещества, подобно тому как на опыте мы убедились в качественном составе метана.

Попытаемся установить его молекулярную формулу. Плотность этилена при нормальных условиях — 1,25 г/л. Молярная масса газа, следовательно, 1,25 г/л • 22,4 л/моль = 28 г/моль, отсюда относительная молекулярная масса этилена — 28.

Сколько же атомов углерода и водорода может содержаться в такой молекуле?

Очевидно, в молекуле не может содержаться один атом углерода, так как тогда с ним должно быть соединено 16 атомов водорода, что невозможно. Но в молекуле не может быть и более двух атомов углерода, так как их общая атомная масса уже равна 24. Остается принять, что недостающую в этом случае массу (28—24) вносят 4 атома водорода, т. е. молекулярная формула этилена C_2H_4.

Теперь вы можете проверить, тяжелее или легче воздуха этот газ.

Но если мы присмотримся к формуле этилена, то заметим противоречие. В молекуле его атомы углерода соединены с меньшим числом атомов водорода, чем в молекуле этана. Как же здесь может сохраняться четырехвалентность углерода? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к строению вещества.

Установлено, что молекула этилена симметрична, т. е. каждый атом углерода в ней связан с двумя атомами водорода. Обозна-

чая, как в предыдущих случаях, связь между атомами в молекуле чертой, мы получим формулу:

```
    |   |
H — C — C — H
    |   |
    H   H
```

Очевидно, она не выражает строение молекулы этилена. Четвертые единицы валентности атомов углерода не могут оставаться свободными, здесь они соединяются друг с другом, образуя вторую связь между атомами углерода:

```
H         H
 \       /
  C  =  C
 /       \
H         H
```

До сих пор при изучении углеводородов мы встречались только с *простой*, или ординарной, химической связью между атомами (французское *ordinaire* обозначает «обыкновенный»)[1].

В молекуле этилена устанавливается *двойная связь*.

Так как каждая валентность атома углерода обусловливается наличием неспаренного электрона в его наружном электронном слое, то при образовании двойной связи между атомами углерода образуется, очевидно, вторая общая для них электронная пара:

```
  ·   ·                ·
H:C : C:H   ——→   H:C : C:H   или   H:C::C:H
  ··  ··            ·· ··             ··  ··
  H   H             H   H             H   H
```

Таким образом, в молекуле этилена по-прежнему сохраняется четырехвалентность углерода и правило электронного октета для его атомов. Каждая валентная черточка в структурной формуле, как и ранее, изображает одну пару электронов.

Однако обращает на себя внимание следующее. До сих пор нам было известно, что валентные электроны атома углерода образуют химические связи в направлении от центра атома к вершинам тетраэдра. Здесь же две связи устанавливаются как бы в одном направлении — по линии, соединяющей центры атомов углерода. Чтобы понять, так ли это, рассмотрим более подробно, как взаимодействуют электроны при образовании двойной связи.

Физическими методами исследования установлено, что в отличие от рассмотренных ранее углеводородов в молекуле этилена ядра всех атомов расположены в одной плоскости и валентные углы в молекуле не 109°28′, а 120° (рис. 12).

Такое строение не может быть объяснено на основе известно-

[1] Часто простую связь называют также одинарной.

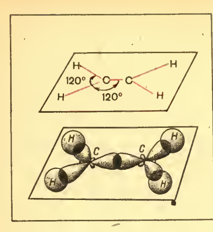


Рис. 12. Схема образования σ-связей в молекуле этилена.

го нам представления об sp^3-гибридизации, обусловливающей тетраэдрическое строение молекулы метана. Гибридизации здесь подвергаются не все четыре электронных облака возбужденного атома углерода, а только три, необходимые для установления связей с тремя атомами, — одного *s*-электрона и двух *p*-электронов. Происходит *sp^2-гибридизация*. Гибридные облака принимают одинаковую форму несимметричных, вытянутых в одну сторону объемных восьмерок. При образовании химических связей они, как и в случае метана, расходятся на наибольшее удаление друг от друга (почему?) — это достигается тогда, когда угол между их осями будет составлять 120°.

Но у атомов углерода остается еще по одному *p*-электрону. Облако этого электрона не затронуто гибридизацией, оно не изменило своей формы и по-прежнему имеет вид объемной восьмерки с равномерным распределением электронной плотности по обе стороны от ядра. Оси этих электронных облаков будут перпендикулярны плоскости атомных ядер, так как в таком случае они оказываются наиболее удаленными от электронных облаков, уже участвующих в образовании химических связей. Эти электронные облака, имеющие форму объемных восьмерок, частично перекрываются между собой выше и ниже плоскости атомных ядер, образуя тем самым вторую связь между атомами углерода (рис. 13, *А*).

Рис. 13. Схема образования π-связи в молекуле этилена:
А — боковое перекрывание облаков *p*-электронов, *Б* — распределение общего облака π-связи над плоскостью и под плоскостью атомных ядер.

Однако такое боковое перекрывание электронных облаков происходит в меньшей степени, чем облаков, взаимодействующих в направлении прямой, соединяющей центры атомов; к тому же и образуется оно на большем удалении от них. Поэтому вторая связь в этилене оказывается менее прочной,

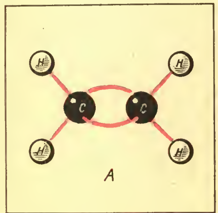
чем первая. Все же, когда она устанавливается, атомы еще более сближаются друг с другом: в молекуле этана расстояние между центрами атомов составляет 0,154 нм, в молекуле этилена оно равно 0,134 нм.

Первую, более прочную связь, образующуюся при перекрывании электронных облаков в направлении прямой, соединяющей центры атомов, называют σ(сигма)-связью; вторую, менее прочную, образующуюся при перекрывании электронных облаков вне плоскости атомных ядер, — π(пи)-связью. Обычные ковалентные связи атомов углерода с атомами водорода — это также σ-связи. Молекулы предельных углеводородов содержат, следовательно, только σ-связи.

Электроны π-связи, как и в случае образования σ-связей, теряют свою принадлежность к определенному атому, они принадлежат теперь обоим атомам углерода, образуют общее для них облако, электронная плотность которого одинаково распределена над и под плоскостью σ-связей (рис. 13, *Б*).

Строение молекулы этилена может быть изображено с помощью как шаростержневых, так и масштабных моделей (рис. 14). В моделях первого типа двойную связь имитируют, соединяя «атомы» углерода при помощи двух прямых или изогнутых стерженьков. Во втором случае центры углеродных шариков еще более сближают друг с другом.

Вращение атомов углерода в молекуле возможно в том случае, если они соединены σ-связью; появление π-связи лишает их свободного вращения. Это можно понять, если обратиться к электронному строению молекул (рис. 12, 13). Поскольку σ-связь направлена по прямой, соединяющей атомы, при вращении их не нарушается перекрывание электронных облаков, поэтому атомы



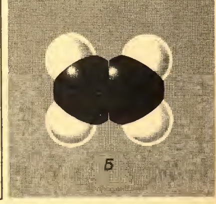


Рис. 14. Модели молекул этилена:
А — шаростержневая; *Б* — масштабная

остаются химически связанными. Если же атомы соединены двойной связью, то их вращение, очевидно, невозможно без того, чтобы электронные облака π-связи не разомкнулись, но это означало бы изменение строения молекулы.

Далее мы узнаем, к каким следствиям ведет отсутствие свободного вращения при двойной связи.

Строение и номенклатура углеводородов ряда этилена. Этилен — первый член гомологического ряда веществ, в молекулах которых имеется двойная связь между атомами углерода (табл. 2). Ближайшие гомологи этилена: пропилен $CH_2=CH-CH_3$, бутилен $CH_2=CH-CH_2-CH_3$.

Названия углеводородов ряда этилена образуются путем изменения суффикса **-ан** соответствующего предельного углеводорода на **-илен**[1] (этилен, пропилен и т. п.). Однако наряду с такой номенклатурой в настоящее время все чаще употребляется систематическая (международная) номенклатура, согласно которой названия этих углеводородов принимают суффикс **-ен** (этен, пропен, бутен и т. д.).

Таблица 2. **Углеводороды ряда этилена (в сопоставлении с предельными углеводородами)**

Предельные углеводороды		Непредельные углеводороды	
Метан	CH_4	—	
Этан	C_2H_6	Этилен (этен)	C_2H_4
Пропан	C_3H_8	Пропилен (пропен)	C_3H_6
Бутан	C_4H_{10}	Бутилен (бутен)	C_4H_8
Пентан	C_5H_{12}	Амилен (пентен)	C_5H_{10}
Гексан	C_6H_{14}	Гексилен (гексен)	C_6H_{12}
и т. д.		и т. д.	

Будучи сходными по строению, гомологи должны различаться друг от друга по составу молекул на группу атомов CH_2. Убедитесь, что это условие соблюдается в данном ряду веществ.

В молекуле каждого непредельного углеводорода вследствие образования двойной связи на два атома водорода меньше, чем в молекуле соответствующего предельного углеводорода. Поэтому состав углеводородов ряда этилена (этена) выражается формулой C_nH_{2n}. Какие еще углеводороды имеют такую же общую формулу?

Непредельные углеводороды могут образовывать радикалы. Например, одновалентный радикал этилена имеет строение $CH_2=CH-$ или $H:\underset{H}{\overset{\cdot\cdot}{C}}::\underset{H}{\overset{\cdot\cdot}{C}}\cdot$ и называется *винилом*.

Непредельным углеводородам свойственна изомерия.

---

[1] Исключение составляет лишь углеводород с пятью атомами углерода в молекуле: его называют амилен, а не пентилен, как можно ожидать.

Подобно предельным углеводородам, здесь имеет место изомерия углеродного скелета. Например, изомерами будут углеводороды, имеющие общую формулу C_5H_{10}:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Кроме того, изомерия здесь обусловливается местоположением двойной связи в углеродной цепи, поэтому среди веществ, отвечающих формуле C_5H_{10}, будут и такие:

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

Таким образом, в ряду этиленовых углеводородов встречаются два вида изомерии: углеродного скелета и положения двойной связи в углеродной цепи.

Индивидуальные названия этиленовых углеводородов строятся следующим образом. Сначала выделяется наиболее длинная цепь углеродных атомов, включающая двойную связь. Для обозначения боковых цепей и места двойной связи атомы углерода нумеруются начиная с того конца, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи обозначают в конце названия номером того углеродного атома, от которого она начинается. В начале названий указывают положение боковых цепей:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$$

Бутен-1

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$$

Бутен-2

$$\overset{1}{C}H_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{2}{C}}}-\overset{3}{C}H_3$$

2-Метилпропен
(изобутилен)

$$\overset{1}{C}H_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{2}{C}}}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$$

2-Метилбутен-1

Дайте теперь названия тем углеводородам, структурные формулы которых приведены выше без названий.

На примере этилена мы видели, что атомы, соединенные двойной связью, утрачивают возможность вращения. Это приводит еще к одному виду изомерии, не наблюдавшемуся нами у предельных углеводородов.

Как мы знаем, можно по-разному изготовить модель молекулы бутана — в виде прямого зигзага и изогнутого. Однако эти модели будут изображать не разные вещества, а одно вещество, так как атомы углерода в предельных углеводородах обладают

свободным вращением и при этом одна форма легко превращается в другую.

Обратимся теперь к строению непредельного углеводорода с тем же числом атомов углерода.

Модель молекулы бутена-2 мы также можем представить в двух видах (рис. 15). Но здесь атомы углерода, соединенные двойной связью, лишены свободного вращения (вспомните почему). Поэтому молекула одной конфигурации не может превратиться в молекулу другой конфигурации (без дополнительной затраты энергии), и если получены были молекулы того и другого строения, то это будут уже два разных вещества, изомерных друг другу.

В отличие от известных нам случаев изомерии данный вид ее обусловлен не разным порядком соединения атомов в молекулах и не местоположением двойной связи, а различным распо-

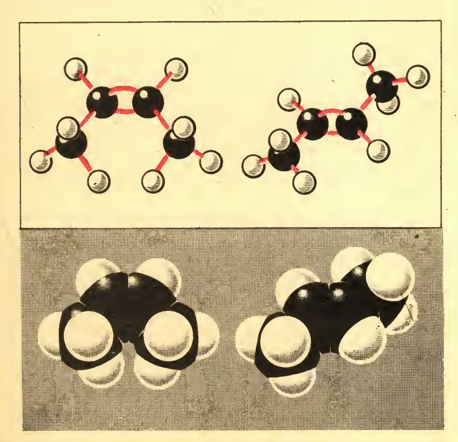


Рис. 15. Шаростержневые и масштабные модели пространственных изомеров бутена.

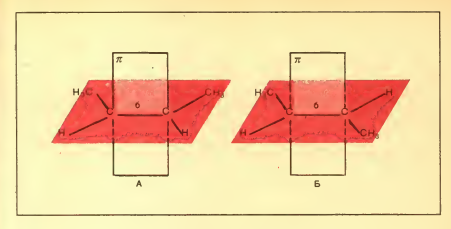


Рис. 16. *цис-транс*-Изомерия бутена-2:
А — цис-изомер; *Б — транс*-изомер.

ложением атомов в пространстве. Это *пространственная изомерия*, или *стереоизомерия*.

Если замещающие группы в изомере (в данном случае группы CH_3, замещающие в этилене атомы водорода) находятся по одну сторону плоскости двойной связи, это будет *цис*-изомер, если они находятся по разные стороны плоскости двойной связи — *транс*-изомер (рис. 16).

Данный вид изомерии называется *цис-транс*-изомерией (лат. cis означает «по эту сторону», trans — «через»). Структурными формулами такой вид изомерии изображается следующим образом:

$$\begin{matrix} H_3C & & CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} H_3C & & H \\ & C{=}C & \\ H & & CH_3 \end{matrix}$$

цис-изомер (темп.пл. − 138,9°C темп.кип. 3,7°C)

транс-изомер (темп.пл. − 105,5°C темп. кип. 0,9°C)

Нетрудно видеть, что такой вид изомерии появляется тогда, когда каждый из атомов углерода при двойной связи соединен с двумя разными атомами или группами атомов. Если же какой-либо из этих атомов углерода соединен не с разными, а с одинаковыми атомами или группами атомов, *цис-транс*-изомерии не будет. Так, с какой бы стороны от двойной связи ни находилась метильная группа в соединении $\begin{matrix} H & & H \\ & C{=}C & \\ H & & CH \end{matrix}$, это будет одно и то же вещество.

? 1. Определите путем расчета плотность этилена: а) по водороду, б) по воздуху.

▲ 2. В чем различие между σ- и π-связью в молекуле этилена?

3. Объясните, почему невозможно свободное вращение атомов углерода при двойной связи.

4. Почему расстояние между центрами атомов углерода в молекуле этилена меньше, чем в молекуле этана?

5. Найдите молекулярную формулу газообразного углеводорода, если при сжигании 5,6 л его (в пересчете на н. у.) было получено 16,8 л оксида углерода (IV) и 13,5 г воды.

6. Определите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором составляет 85,7%; плотность вещества по водороду — 28.

7. Составьте структурные формулы изомерных углеводородов, имеющих молекулярную массу 56.

8. Углеводород имеет формулу C_6H_{12}. Можно ли на этом основании сказать, что он принадлежит к гомологическому ряду этилена? Почему?

9. Укажите изомерные вещества из числа тех, формулы которых приведены ниже:

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C{-}CH_3 \\ \quad\ \ | \\ \quad\ CH_3 \end{array} \qquad CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}CH_3 \\ \ |\qquad | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ \ |\qquad | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \qquad CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

10. Среди веществ, формулы которых приведены ниже, укажите: а) изомеры, б) гомологи пентена-2 $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$:

$$\text{а) } \begin{array}{l} CH_3{-}C{=}CH{-}CH_3; \\ \qquad\ | \\ \qquad CH_3 \end{array} \qquad \text{б) } \begin{array}{l} CH{=}CH; \\ \ |\qquad | \\ CH_3\ CH_3 \end{array}$$

$$\text{в) } CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2; \qquad \text{г) } CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3;$$

$$\text{д) } \begin{array}{l} H_2C{-}CH_2 \\ \quad |\qquad | \\ H_2C\quad CH_2 \\ \quad\ \diagdown\ \diagup \\ \qquad CH_2 \end{array}$$

11. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим углеводородам:

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C{-}CH_2{-}CH_3 \\ \qquad\ | \\ \qquad CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\ | \\ CH_2{=}CH{-}C{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\ | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3{-}CH{=}C{-}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\ |\quad\ | \\ \qquad\qquad CH_3\,C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3{-}CH{-}C{=}CH_2 \\ \qquad\quad |\quad\ | \\ \qquad CH_3\ CH_3 \end{array}$$

12. Составьте структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-этилгептена-2, б) 3,3-диметилпентена-1, в) 3-метил-4-этилгексена-2.

13. У каких из приведенных ниже соединений возможна *цис-транс*-изомерия: а) бутен-1, б) пентен-2, в) 2-метилбутен-2, г) 2-метилпропен? Приведите формулы изомеров.

■ При помощи моделирования покажите, возможна ли пространственная *цис-транс*-изомерия: а) у изобутилена, б) у 1,2-дихлорэтена $CHCl{=}CHCl$.

§ 10. Химические свойства углеводородов ряда этилена. Механизм реакции присоединения

Химические свойства. Поскольку данные соединения состоят из тех же химических элементов (углерода и водорода), что и предельные углеводороды, они имеют общее с ними свойство — горючесть. Например, этилен, будучи подожжен, горит на воздухе, образуя воду и оксид углерода (IV):

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q$$

В отличие от метана он горит светящимся пламенем, что обусловливается прежде всего повышенным содержанием углерода в этилене: углерод, образующийся при распаде молекул этилена от нагревания, сгорает не сразу, частички его сначала раскаляются, вызывая светимость пламени, и лишь затем полностью сгорают в наружной его части.

Но этилен и его гомологи, будучи сходными с предельными углеводородами по элементному составу, отличаются от них по строению: они содержат двойную связь в молекулах. Сказывается ли это на их химических свойствах?

Проверим действие на непредельные углеводороды тех же веществ, по отношению к которым мы выясняли свойства метана и его гомологов.

Будем пропускать этилен в раствор перманганата калия $KMnO_4$. Мы заметим, что фиолетовая окраска раствора быстро исчезнет, — значит, перманганат калия окисляет этилен. Предельные углеводороды, как мы знаем, при этих условиях не изменяются. Легко окисляются и другие углеводороды, содержащие двойную связь в молекуле.

При окислении этилена раствором перманганата калия образуется двухатомный спирт — этиленгликоль. Если условно окислитель обозначить в виде атома кислорода, то уравнение реакции можно записать так:

$$CH_2{=}CH_2 + O + H_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Будем пропускать этилен и метан в сосуды с бромной водой (водный раствор брома). От этилена красно-бурая окраска брома быстро исчезает, метан же на бромную воду не действует. Значит, и в данном случае этилен — более реакционноспособное вещество, чем предельные углеводороды. При реакции этилена с бромом образуется бесцветная жидкость — дибромэтан $C_2H_4\,Br_2$, т. е. происходит присоединение молекул брома к молекулам этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

Присоединение атомов брома идет, как видим, за счет двойной связи, которая при этом превращается в простую связь.

Подобно этилену, легко присоединяют бром и другие непредельные углеводороды, например:

$$CH_2=CH-CH_3+Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

1,2-Дибромпропан

Раствор перманганата калия и бромная вода являются реактивами на непредельные углеводороды, по изменению их окраски судят о наличии непредельного углеводорода.

По двойной связи к непредельным углеводородам в присутствии катализатора (платины, никеля) может присоединяться водород, например:

$$CH_2=CH_2+H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$$

$$CH_2=CH-CH_3+H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$$

В результате этой реакции происходит *насыщение* атомов углерода водородными атомами *до предела*, образуются насыщенные, или предельные, углеводороды. Исходные же вещества не были насыщены до предела, это *непредельные* углеводороды.

Реакции, в которых происходит присоединение водорода к веществу, называются реакциями *гидрирования* или *гидрогенизации*.

В рассмотренном примере этан и пропан образуются в результате *гидрирования* этилена и пропилена.

В процессе гидрирования атомы углерода при двойной связи из состояния sp^2-гибридизации переходят в состояние sp^3-гибридизации, вследствие этого изменяется и пространственное строение молекулы. Например, из плоской молекулы этилена при гидрировании образуется объемная молекула этана.

Рассмотрите, как изменяется строение молекулы при гидрировании пропилена.

Непредельные углеводороды могут вступать в реакции присоединения не только с простыми, но и сложными веществами. Например, этилен легко реагирует с бромоводородом:

$$CH_2=CH_2+HBr \rightarrow CH_3-CH_2Br$$

Бромэтан

Так из непредельных углеводородов могут быть получены галогенопроизводные предельных углеводородов.

Молекулы этиленовых углеводородов могут соединяться друг с другом, образуя длинные цепные молекулы. Например, из этилена при повышенной температуре и высоком давлении получают всем хорошо известный полиэтилен. При этом соединяются друг с другом в длинные цепи сотни и тысячи молекул этилена, что схематично можно изобразить так:

$$CH_2=CH_2+CH_2=CH_2+CH_2=CH_2+...\rightarrow$$
$$\rightarrow-CH_2-CH_2-+-CH_2-CH_2-+-CH_2-CH_2-...\rightarrow$$
$$\rightarrow-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-...$$

Образуется высокомолекулярное вещество — полимер.

Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы называется реакцией *полимеризации*. Более кратко полимеризацию этилена можно выразить в следующем виде:

$$nCH_2=CH_2\rightarrow(-CH_2-CH_2-)_n$$

Подобным образом пропилен полимеризуется, образуя полипропилен, по свойствам сходный с полиэтиленом:

$$n\underset{\displaystyle CH_3}{CH_2=\underset{|}{CH}}\longrightarrow(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-)_n$$

Из рассмотренных реакций непредельных углеводородов становится очевидным, что двойная связь между атомами не является суммой двух простых связей; двойная связь — это качественно особая связь, в ней одна из связей оказывается менее прочной, что и обусловливает высокую реакционную способность вещества.

Механизм реакции присоединения. Ранее мы рассмотрели механизм реакции замещения как наиболее характерной для предельных углеводородов. Рассмотрим теперь механизм реакции присоединения, которая характерна для непредельных углеводородов.

В отличие от реакции замещения, идущей через образование свободных радикалов, реакция присоединения веществ к этиленовым углеводородам идет по ионному механизму.

Обратимся сперва к реакции этилена с бромоводородом. Ковалентная связь в молекуле бромоводорода, как известно, является полярной. Вследствие смещения электронной плотности связи к более электроотрицательному элементу атом водорода имеет частичный положительный заряд, а атом брома — частичный отрицательный заряд. При сближении с молекулой этилена положительно заряженный водород вступает во взаимодействие с наиболее доступными, находящимися как бы снаружи молекулы электронами π-связи, оттягивает их на себя, отрывается в виде протона от молекулы галогеноводорода и посредством этих электронов присоединяется к одному из атомов углерода:

$$H:\underset{H}{\ddot{C}}::\underset{H}{\ddot{C}}:H+\overset{\delta+}{H}:\overset{\delta-}{\underset{..}{\ddot{Br}}}:\longrightarrow H:\underset{H}{\overset{+}{C}}:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{C}}}:H+:\underset{..}{\ddot{Br}}:^-$$

Разрыв связи H—Br, как видим, произошел по ионному типу.

Второй атом углерода вследствие отхода от него электронов становится заряженным положительно (за счет заряда ядра).

К этому положительно заряженному атому притягивается отрицательный ион брома, и за счет одной из его электронных пар между ними также устанавливается ковалентная связь:

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{H} & & \\ \text{H}: & \overset{+}{\text{C}} & :\text{C}: & \text{H} + :\text{Br}:^{-} \longrightarrow & \\ & \text{H} & \text{H} & & \end{array} \quad \begin{array}{cccc} & \text{Br} & \text{H} & \\ \text{H}: & \text{C} & :\text{C}: & \text{H} \\ & \text{H} & \text{H} & \end{array}$$

Присоединение галогеноводородов к этилену идет, следовательно, по *ионному механизму.*

По такому же механизму происходит и присоединение галогенов, например брома к этилену (уравнение см. выше).

Молекула брома, приближаясь к молекуле этилена, поляризуется, так как под влиянием электронного облака π-связи электроны химической связи в ней смещаются от одного атома к другому. Атом брома, приобретающий частичный положительный заряд, оттягивает на себя π-электроны молекулы этилена и посредством их присоединяется к одному из атомов углерода:

$$\begin{array}{ccc} \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{H} & + & \overset{\delta+}{:\text{Br}} \,\vdots\, \overset{\delta-}{:\text{Br}:} \\ \;\;\;\text{H}\;\;\text{H} & & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \;\;\;\;\;\;\text{Br} \\ \text{H}:\overset{+}{\text{C}}:\text{C}:\text{H} \\ \;\;\;\text{H}\;\;\text{H} \end{array} + :\text{Br}:^{-}$$

Отрицательно заряженный ион брома при помощи своей электронной пары присоединяется к другому, положительно заряженному атому углерода. Так образуется 1,2-дибромэтан:

$$\begin{array}{c} \;\;\;\;\;\;\text{Br} \\ \text{H}:\overset{+}{\text{C}}:\text{C}:\text{H} \\ \;\;\;\text{H}\;\;\text{H} \end{array} + :\text{Br}:^{-} \longrightarrow \begin{array}{c} \;\;\;\text{Br}\;\text{Br} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{H} \\ \;\;\;\text{H}\;\;\text{H} \end{array}$$



Владимир Васильевич
МАРКОВНИКОВ

(1838—1904)

Профессор Московского университета, ученик Бутлерова и продолжатель его работ Синтезировал несколько соединений, предсказанных теорией химического строения. Широко развил идеи Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах, установив ряд закономерностей в этой области. Много внимания уделял изучению природных богатств России, особенно исследованию нефтяных месторождений. Открыл в составе кавказских нефтей новый класс углеводородов — нафтены (циклопарафины) и обстоятельно изучил эти соединения. Исследовал состав соляных озер и минеральных источников России.

В случае присоединения сложных веществ к гомологам этилена возникает одна особенность. Можно предположить, что при взаимодействии, например, хлороводорода с пропиленом реакция пойдет по одному из следующих направлений или же получится смесь двух веществ с разным положением атома галогена:

$$CH_3-CH=CH_2+HCl \nearrow CH_3-CH_2-CH_2Cl \text{ (1-Хлорпропан)}$$
$$\searrow CH_3-CHCl-CH_3 \text{ (2-Хлорпропан)}$$

В. В. Марковников установил, что реакция идет преимущественно по второму направлению, т. е. водород присоединяется к тому атому углерода при двойной связи, с которым соединено больше водородных атомов, а атом галогена — к тому атому углерода, где их меньше. Эта закономерность известна в химии под названием *правила Марковникова*. Возникает естественный вопрос: в чем причина такой закономерности? Рассмотрим одно из возможных объяснений.

Пропилен отличается от этилена наличием в его молекуле радикала — CH_3. Очевидно, влиянием этого радикала на двойную связь и обусловлен факт, что присоединение идет не произвольно, а в определенном направлении. Но в чем сущность этого влияния?

В метильном радикале связи С—Н вследствие различной электроотрицательности элементов обладают небольшой полярностью. Атом углерода смещает в свою сторону электронную плотность связей с атомами водорода и приобретает поэтому частичный отрицательный заряд. Под влиянием его электронная плотность связи радикала с соседним атомом углерода смещается в сторону последнего, а это влечет за собой смещение весьма подвижного облака π-связи к крайнему атому углерода. В структурной формуле все эти электронные сдвиги могут быть изображены так:

$$H\rightarrow \underset{\underset{H}{\uparrow}}{\overset{\overset{H}{\downarrow}}{C}} \rightarrow CH = \overset{\frown}{C}H_2$$

В результате двойная связь теряет симметричное строение, поляризуется:

$$CH_3 \rightarrow \overset{\delta+}{CH} = \overset{\delta-}{CH_2}$$

Теперь уже понятно, что положительно заряженный ион водорода из молекулы хлороводорода присоединится к звену CH_2 (где больше атомов водорода), несущему частичный отрицательный заряд, а отрицательно заряженный ион хлора — к звену CH. Реакция идет, таким образом, тоже по ионному механизму.

Очевидно, что подобное влияние на поляризацию двойной связи будут оказывать и другие углеводородные радикалы, например этил в бутене-1: $C_2H_5{\rightarrow}CH{=}CH_2$. Поэтому присоединение галогеноводорода здесь также пойдет по правилу Марковникова.

14. Как меняется пространственное строение молекулы этилена в результате присоединения бромоводорода? Ответ поясните.
15. Как можно практически освободить метан от примеси этилена?
16. При пропускании этилена через бромную воду масса склянки с бромом увеличилась на 14 г. Какой объем этилена (в пересчете на н. у.) поглотился при этом? Сколько граммов дибромэтана получилось?
17. Как практически узнать, содержатся ли непредельные углеводороды в газе, используемом в качестве горючего в лаборатории, на производстве, в быту?
18. Смесь метана с пропиленом горит светящимся пламенем. После пропускания смеси через бромную воду светимость пламени уменьшается. Объясните это явление.
19. Продукт взаимодействия непредельного углеводорода с хлором имеет молекулярную массу 113. Найдите формулу этого углеводорода.
20. Какой объем водорода могут присоединить: а) 100 мл пропена, б) 3,5 г пентена?
21. Сравните свойства пропилена и пропана. В чем их сходство и в чем их различие? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
22. Чем различаются механизмы реакций замещения у предельных углеводородов и присоединения у непредельных углеводородов? Ответ иллюстрируйте примерами.
23. Составьте уравнение реакции между бутиленом (бутеном-1) и бромоводородом. Назовите образующееся органическое вещество. Объясните механизм реакции.
24. К трифторпропену $CF_3{-}CH{=}CH_2$ присоединение бромоводорода идет вопреки правилу Марковникова. Укажите причину этого явления.

§ 11. Применение и получение этиленовых углеводородов

Применение углеводородов. Благодаря высокой химической активности углеводороды ряда этилена являются ценным сырьем для синтеза многих органических веществ, поэтому в качестве горючего они не используются.

С синтезами на основе непредельных углеводородов мы часто будем встречаться при изучении органической химии. Особенно широко для получения органических веществ используется этилен.

Взаимодействием этилена с хлором получают 1,2-дихлорэтан:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

Дихлорэтан — летучая, трудновоспламеняющаяся жидкость. Будучи хорошим растворителем многих органических веществ,

он используется для растворения смол, очистки текстильных материалов и т. п. Как вещество, действующее на организмы, дихлорэтан применяется в сельском хозяйстве для обеззараживания зернохранилищ и в борьбе с филлоксерой винограда.

Присоединением хлороводорода к этилену получают хлорэтан:

$$CH_2=CH_2+HCl \rightarrow CH_3-CH_2Cl$$

Хлорэтан — газ, легко превращающийся в жидкость (см. цветн. табл. III). Если немного этого вещества налить на руку, происходит быстрое испарение жидкости и сильное местное охлаждение; этим пользуются в медицине для замораживания — местной анестезии — при легких операциях.

Присоединение воды к этилену лежит в основе производства этанола (этилового спирта), расходуемого в больших количествах на получение синтетического каучука:

$$C_2H_4+H_2O \longrightarrow \underset{\text{Этиловый спирт}}{C_2H_6O}$$

Полимеризацией этилена и пропилена получают широко применяемые в технике и быту полиэтилен и полипропилен.

Нашло практическое применение и интересное свойство этилена ускорять созревание плодов (помидоров, груш, дынь, лимонов и т. д.). С целью лучшего сохранения плоды можно транспортировать неспелыми и доводить до созревания на месте, вводя в воздух закрытых хранилищ очень небольшое количество этилена.

Получение углеводородов. Поскольку углеводороды ряда этилена химически активны, природа не дает нам их в готовом виде. Подумайте, что могло бы произойти с этими веществами, если бы они содержались, например, в природном газе или нефти, залегающих в земных недрах под большим давлением.

В промышленности эти углеводороды получают при переработке нефтепродуктов путем высокотемпературного разложения, *дегидрирования* предельных углеводородов, т. е. отщепления от них водорода (приставка *де-* означает отделение чего-либо), например:

$$\underset{\text{Этан}}{H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H} \rightleftarrows \underset{\text{Этилен}}{H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-H}+H_2$$

$$\underset{\text{Изобутан}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3} \rightleftarrows \underset{\text{Изобутилен}}{CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3}+H_2$$

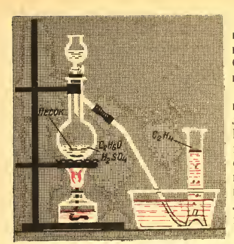


Рис. 17. Получение этилена в лаборатории.

Ранее мы знакомились с противоположным процессом — гидрированием углеводородов. Следовательно, данная реакция обратима.

В лаборатории непредельные углеводороды можно получить различными способами. Например, этилен получают из этилового спирта C_2H_6O, отнимая от него элементы воды при нагревании с серной кислотой, т. е. осуществляя процесс, обратный промышленному получению спирта из этилена (рис. 17):

$$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

25. Составьте уравнения реакций гидрирования пропилена и дегидрирования пропана. Выразите эти процессы одним химическим уравнением, зная, что гидрирование — процесс экзотермический. Поясните, в каком направлении будет смещаться равновесие при: а) повышении температуры, б) повышении давления.

26. Какими двумя способами можно получить хлорэтан? Приведите соответствующие уравнения реакций.

27. Сколько граммов дихлорэтана может быть получено из смеси 1 моль этилена и 11,2 л хлора (измеренного при н. у.)?

28. Газ тетрафторэтилен $CF_2{=}CF_2$ образует полимер, отличающийся высокой химической стойкостью: на него даже при нагревании не действуют ни кислоты, ни обыкновенные окислители. Составьте схему реакции полимеризации тетрафторэтилена подобно тому, как это было дано выше для этилена.

29. Назовите галогенопроизводные углеводородов, применяющиеся в качестве: а) растворителей, б) хладагентов, в) средств тушения огня.

Покажите путем моделирования, как меняется пространственное строение молекулы при гидрировании пропилена.

§ 12. Понятие о высокомолекулярных соединениях

Изучая непредельные углеводороды, мы узнали об их свойстве полимеризоваться и давать при этом высокомолекулярные соединения. Высокомолекулярные полимерные вещества состоят из больших и гибких молекул цепного строения, в которых многократно повторяются одинаковые группы атомов. Широко известные в виде разнообразных пластмасс, волокон, каучуков и т. д., они с каждым годом приобретают все большее значение.

Синтез полимеров и их строение. Существуют два основных синтетических способа получения высокомолекулярных веществ — полимеризация и поликонденсация. На примере образо-

вания полиэтилена рассмотрим реакцию полимеризации более подробно[1]. Протекает она по свободнорадикальному механизму. Чтобы началось образование свободных радикалов, к этилену добавляют небольшое количество вещества-инициатора реакции. При полимеризации этилена под высоким давлением (до 150 МПа) инициатором является примесь кислорода. Молекулы его дают с молекулами этилена нестойкие соединения, которые затем легко распадаются с образованием свободных радикалов. Когда такой радикал (обозначим его R·) сталкивается с молекулой этилена, свободный электрон действует на π-связь и образует пару с одним из ее электронов, так устанавливается ковалентная связь радикала с молекулой этилена. Второй электрон π-связи остается свободным, в результате чего вся частица становится свободным радикалом:

$$R\cdot + CH_2 \vdots CH_2 \longrightarrow R : CH_2 : CH_2\cdot$$

Образовавшийся радикал подобным же образом действует на другую молекулу этилена, присоединяя ее к себе, в результате чего образуется новый радикал:

$$R : CH_2 : CH_2\cdot + CH_2 \vdots CH_2 \longrightarrow R : CH_2 : CH_2 : CH_2 : CH_2\cdot$$

Такое последовательное присоединение молекул в ходе цепной реакции продолжается до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи (например, при соединении друг с другом растущих радикалов). В результате реакции получается полиэтилен с молекулярной массой несколько десятков и сотен тысяч: $(—CH_2—CH_2—)_n$.

Низкомолекулярные вещества, из которых синтезируются полимеры, называются *мономерами*. Этилен, пропилен — мономеры.

Молекулы полимеров носят еще название *макромолекул* (греческое слово «макрос» означает «большой, длинный»).

Многократно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов называются *структурными звеньями*. Структурные звенья полиэтилена и полипропилена такие:

$$—CH_2—CH_2— \text{ и } —\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2—CH_2}}—$$

Число *n*, показывающее в формуле полимера, сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу, называется *степенью полимеризации*.

По своей геометрической форме рассмотренные нами полимеры относятся к полимерам линейной структуры, так как звенья в их молекулах последовательно соединены в цепь одно за другим. Позднее мы встретимся с полимерами разветвленной и

[1] С реакцией поликонденсации, ведущей к образованию высокомолекулярных веществ, мы встретимся позднее (с. 130).

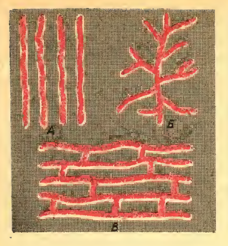


Рис. 18. Геометрическая форма макромолекул полимеров:
А — линейная; *Б* — разветвленная; *В* — пространственная (трехмерная).

пространственной структуры; последние характеризуются тем, что линейные молекулы в них соединены между собой химическими связями (рис. 18).

Длина линейной молекулы в тысячи раз превышает ее поперечник. В увеличенном виде такую молекулу можно представить как нить диаметром 1 мм и длиной в несколько метров. Надо иметь только в виду, что молекулы линейной структуры не являются прямыми: мы уже знаем, что углеродный скелет молекулы имеет зигзагообразное строение, кроме того, молекулы обычно сильно изогнуты в различных направлениях, иногда даже свернуты в клубки.

Понятие *молекулярная масса* для полимеров имеет некоторые особенности. В процессе полимеризации в макромолекулы соединяется не строго постоянное число молекул мономера: в одни цепи соединяется таких молекул больше, в другие — меньше в зависимости от того, когда произойдет обрыв растущей полимерной цепи. Вследствие этого образуются макромолекулы разной длины и, следовательно, разной массы. Поэтому обычно указываемая для такого вещества молекулярная масса — это лишь средняя величина, от которой масса отдельных молекул существенно отклоняется в ту или иную сторону. Например, если молекулярная масса полимера 28 000, то в нем могут быть молекулы с относительной массой 26 000, 28 000, 30 000 и т. д. Зная особенности молекулярной массы полимеров, вы сами можете ответить, является ли степень полимеризации величиной постоянной для всех молекул данного образца полимера.

Свойства полимеров. Рассмотрим, какие следствия вытекают из особенностей строения полимеров.

Низкомолекулярные вещества обычно характеризуются определенными температурами плавления, кипения и другими константами.

Будем нагревать какой-нибудь из известных вам полимеров линейной структуры. Мы заметим, что сначала он будет размягчаться и лишь затем по мере дальнейшего повышения температуры начнет постепенно плавиться, образуя вязкотекучую жидкость. При дальнейшем нагревании полимер разлагается, перегонку его осуществить не удается. Многие полимеры характери-

зуются плохой растворимостью, растворы их обладают большой вязкостью.

Важным свойством полимеров является их высокая механическая прочность, что в сочетании с другими свойствами (легкость, химическая стойкость и др.) и обусловливает их широкое применение.

Как же объяснить такие свойства полимеров?

Чтобы вещество расплавилось, испарилось или перешло в раствор, надо путем нагревания или действием растворителя преодолеть силы взаимного притяжения между его молекулами. У высокомолекулярных веществ взаимодействие между молекулами значительно сильнее, чем у низкомолекулярных, так как они притягиваются друг к другу огромным количеством звеньев. Когда мы нагреваем полимер и он начинает размягчаться, это значит, что силы взаимодействия между некоторыми макромолекулами уже ослаблены настолько, что вследствие теплового движения они могут перемещаться относительно друг друга. Более крупные макромолекулы взаимодействуют между собой сильнее, и, чтобы приобрести такую подвижность, они требуют дальнейшего нагревания. В этом причина того, что высокомолекулярные соединения не имеют определенной точки плавления.

Чтобы осуществить перегонку, надо нагреть вещество до еще более высокой температуры. Большие молекулы полимеров могли бы стать летучими, очевидно, лишь при очень сильном нагревании. Но они не выдерживают такого нагревания, химические связи между атомами начинают рваться, и наступает разложение вещества прежде чем осуществится его перегонка. Трудно разъединить макромолекулы и при помощи небольших молекул растворителей. Этим объясняется сравнительно плохая растворимость многих полимеров.

Наконец, наличием тех же больших межмолекулярных сил объясняется и механическая прочность высокомолекулярных соединений.

Полиэтилен. Полиэтилен — твердый, белого цвета, несколько жирный на ощупь материал, напоминающий парафин.

Если образец полиэтилена поместить в сосуд с водой, он будет плавать на ее поверхности: плотность его примерно 0,92 г/см^3.

Попробуйте сломать предмет из полиэтилена или разорвать полиэтиленовую пленку — вы убедитесь в большой прочности материала. Легко также убедиться, что полиэтилен не проводит электрический ток.

При нагревании полиэтилен размягчается, в этом состоянии можно легко изменить его форму. При охлаждении он снова затвердевает и сохраняет приданную форму. При следующем нагревании полиэтилен снова будет размягчаться и т. д.

Свойство тел изменять форму в нагретом состоянии под дей-

ствием внешней силы и затем сохранять эту форму при охлаждении называется *термопластичностью*. Благодаря термопластичности можно формовать из полимеров различные изделия и при необходимости подвергать их повторной переработке. Это свойство присуще многим полимерам.

О химических свойствах полиэтилена мы можем высказать некоторые предположения, так как этот полимер не только по внешнему виду похож на парафин, но и по химическому строению может быть причислен к парафиновым (предельным) углеводородам.

Если поджечь полиэтилен, он горит голубоватым, слабо светящимся пламенем. Какие вещества образуются при этой реакции?

Если мы поместим полиэтилен в серную кислоту, раствор щелочи, бромную воду или раствор перманганата калия, то при обычных условиях ни в одном из случаев не обнаружим химических изменений, что характерно и для предельных соединений. Кислоты разрушают полиэтилен лишь при нагревании.

Многие применения этого полимера вам, несомненно, известны. Как хороший диэлектрик, полиэтилен широко используется для изоляции электропроводов и кабелей, применяемых в различных средствах связи, сигнальных устройствах, высокочастотных установках и т. п.

Значительная водо- и газонепроницаемость пленок полиэтилена позволяет использовать их как упаковочный материал для различных изделий, продуктов питания и даже машин.

В сельском хозяйстве пленки нашли применение для укрытия плодово-ягодных культур и саженцев от заморозков.

Химическая стойкость полиэтилена дает возможность изготовлять из него детали в химическом аппаратостроении, емкости для хранения и перевозки химически агрессивных жидкостей.

Это же свойство наряду с другими оказывается очень ценным для изготовления водопроводных труб (рис. 19).

В больших количествах из полиэтилена изготовляются предметы бытового назначения, фляги, кружки, упаковочные пакеты и т. д.

При пользовании изделиями из полиэтилена необходимо учитывать, что при температуре 110—130°C материал размягчается и теряет форму. Поэтому следует избегать сколько-нибудь значительного нагревания полимера.

Вначале полиэтилен получали в промышленности только под высоким давлением (и температуре 200°C). Но применение давления создает немалые трудности в конструировании аппаратуры и управлении процессом. Кроме того, при этом получается полимер не строго линейной структуры, в его макромолекулах образуются ответвления.

В настоящее время полиэтилен получают и другим способом — при низком давлении в присутствии катализаторов.

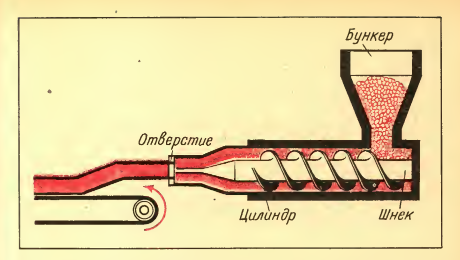


Рис. 19. Схема машины для производства труб из полиэтилена путем выдавливания (экструзии). Полиэтилен размягчается в цилиндре, обогреваемом электрическим током, и выдавливается вращающимся шнеком через кольцевое отверстие в головной части машины; по охлаждении труба прочно сохраняет приданную форму.

Полиэтилен «низкого давления» имеет бо́льшую молекулярную массу и меньшее число ответвлений в макромолекулах. Межмолекулярное взаимодействие в таком полимере сильнее, вследствие этого он по ряду свойств превосходит полиэтилен «высокого давления»: размягчается при более высокой температуре, обладает большей механической прочностью.

Полипропилен имеет много общего с полиэтиленом. Это тоже твердое, жирное на ощупь, молочно-белого цвета вещество. Подобно полиэтилену, он термопластичен, в химическом отношении стоек. В отличие от полиэтилена полипропилен размягчается при более высокой температуре (160—170°С) и имеет повышенную прочность. Сейчас он находит все большее применение для изготовления высокопрочной изоляции, канатов, труб, химической аппаратуры, различного рода технических деталей и т. д.

? **30.** Что общего и в чем различие между молекулой мономера и структурным звеном образуемого им полимера?

▲ **31.** Широко распространенный полимер полихлорвинил (поливинилхлорид) имеет строение

$$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-...$$

Найдите структурное звено полимера и определите структурную формулу мономера.

32. Полиэтилен с молекулярной массой около 500 представляет собой вязкую жидкость. Вычислите степень полимеризации такого полиэтилена.

33. В чем особенности понятия молекулярной массы полимеров в сравнении с низкомолекулярными веществами?

34. Как объяснить: а) отсутствие летучести у высокомолекулярных соединений, б) вязкость их растворов?

35. Установлено, что, чем больше различие в молекулярной массе макромолекул полимера, тем шире температурный интервал, в котором он плавится, и наоборот. Объясните это явление.

36. Назовите известные вам материалы, пластичные: а) при обычной температуре, б) при нагревании.

37. В чем сходство полиэтилена и полипропилена по строению и свойствам с предельными углеводородами?

38. Полимеризацией изобутилена получают высокомолекулярное вещество — полиизобутилен. Составьте уравнение реакции полимеризации изобутилена.

§ 13. Диеновые углеводороды

Строение и номенклатура. Известны углеводороды с двумя двойными связями в молекуле, т. е. более непредельные, чем углеводороды ряда этилена. Поскольку наличие одной двойной связи в молекуле отмечается в названии вещества суффиксом **-ен**, углеводороды с двумя двойными связями называются *диеновыми*, например бутадиен $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$. Общая формула диеновых углеводородов: C_nH_{2n-2}.

Взаимное расположение двойных связей в таких соединениях может быть различным, например:

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{5}{C}H_3$$

Пентадиен-1,2

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H{-}\overset{5}{C}H_3$$

Пентадиен-1,3

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H{=}\overset{5}{C}H_2$$

Пентадиен-1,4

$$\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}{=}\overset{4}{C}H{-}\overset{5}{C}H_3$$

Пентадиен-2,3

Большой практический интерес представляют диеновые углеводороды, в молекулах которых двойные связи разделены простой (ординарной) связью.

Наиболее важные из них: бутадиен-1,3, или дивинил, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ — легко сжижающийся (при —5°C) газ (рис. 20), 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен

$$\begin{array}{l}CH_2{=}C{-}CH{=}CH_2,\\ \quad\;\;\;|\\ \quad\;\;CH_3\end{array}$$

легко кипящая жидкость.



Рис. 20. Модель молекулы бутадиена.

Химические свойства. Имея двойные связи в молекулах, диеновые углеводороды вступают в обычные реакции присоединения, например обесцвечивают бромную воду, присоединяют галогеноводороды и т. п. Однако реакции присоединения здесь имеют свои особенности. Когда молекула бутадиена реагирует с одной молекулой брома или галогеноводорода, присоединение происходит преимущественно не по месту разрыва той или иной двойной связи, а по концам молекулы. Схематично это можно представить так:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{|}{CH}{-}\underset{|}{CH}{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

Свободные валентности второго и третьего атомов углерода соединяются друг с другом, образуя двойную связь в середине молекулы:

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

При наличии достаточного количества брома молекула бутадиена может присоединить по месту образующейся двойной связи еще одну молекулу галогена. Составьте уравнение такой реакции.

Вследствие наличия двойных связей диеновые углеводороды довольно легко полимеризуются. Реакция полимеризации этих соединений лежит в основе синтеза каучука.

?

39. Составьте электронную формулу изопрена.

40. Как получить бутадиен-1,3: а) из бутана, б) из бутена-1? Приведите уравнения реакций.

41. Какие вещества могут быть получены гидрированием бутадиена-1,3? Составьте уравнения реакций.

42. Бутадиен $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ называют еще дивинилом. Можно ли так называть бутадиен такого строения: $CH_2{=}C{=}CH{-}CH_3$? Почему? Дайте название этому веществу по систематической номенклатуре.

43. Составьте структурные формулы возможных изомеров изопрена C_5H_8.

44. Назовите по систематической номенклатуре вещества, получающиеся в результате присоединения к молекуле бутадиена: а) молекулы брома, б) одной молекулы бромоводорода, в) двух молекул брома.

45. Какое максимальное количество брома в граммах может вступить в реакцию соединения с 1,12 л бутадиена (измеренного при н. у.)?

§ 14. Каучук

Каучук в природе. Свойства каучука. Натуральный каучук получают из млечного сока некоторых растений, преимущественно из гевеи, родина которой Бразилия.

Чтобы получить каучук, на деревьях гевеи делают надрезы. Млечный сок, выделяющийся из надрезов и представляющий собой коллоидный раствор каучука, собирают. Затем его подвер-

гают коагуляции действием электролита (раствор кислоты) или нагреванием. В результате коагуляции выделяется каучук.

Важнейшее свойство каучука — его *эластичность*, т. е. свойство испытывать значительные упругие деформации при сравнительно небольшой действующей силе, например растягиваться, сжиматься, а затем восстанавливать прежнюю форму после прекращения действия силы.

Важным свойством каучука является также непроницаемость для воды и газов.

В Европе изделия из каучука (галоши, непромокаемая одежда) стали распространяться с начала XIX в. Но эти изделия были хороши и удобны только при умеренных температурах, в жаркое же время они размягчались и становились липкими, а на морозе делались жесткими и хрупкими. Устранить этот недостаток удалось, когда был открыт способ вулканизации каучука — превращения его в резину путем нагревания с серой.

Оказалось, что резина обладает еще лучшей эластичностью, в этом с ней не может сравниться никакой другой материал. Она к тому же прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

После открытия процесса вулканизации применение каучука (в виде резины) стало быстро расти. Сейчас трудно указать такую область, где бы не применялись изделия из каучука. Основная масса его расходуется на изготовление покрышек и камер для автомобилей, самолетов, велосипедов. Каучук идет также на производство приводных ремней, транспортерных лент, шлангов, электроизоляции, обуви, предметов ухода за больными и т. д.

По своему значению каучук стоит в одном ряду со сталью, нефтью, каменным углем.

Рис. 21. Разложение каучука при нагревании.

Состав и строение натурального каучука. Качественный анализ показывает, что каучук состоит из двух элементов — углерода и водорода, т. е. относится к классу углеводородов.

Количественный анализ его приводит к простейшей формуле C_5H_8. Определение молекулярной массы показывает, что она достигает нескольких сот тысяч (150 000—500 000). Каучук, следовательно, природный полимер. Молекулярная формула его $(C_5H_8)_n$.

Чтобы понять строение этого вещества, попробуем подвергнуть его макромолекулы

разложению. С этой целью будем нагревать каучук в пробирке с отводной трубкой (рис. 21). Мы заметим, что полимер станет разрушаться и жидкие продукты разложения будут собираться в приемнике. При помощи бромной воды мы можем обнаружить, что они имеют непредельный характер. Основной продукт разложения каучука,— углеводород, молекулярная формула которого однозначна с простейшей формулой каучука. Это представитель диеновых углеводородов — изопрен $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$.

Можно считать, что макромолекулы каучука образованы молекулами изопрена.

Попытаемся представить себе этот процесс схематично (без учета действия инициатора реакции). Сначала происходит соединение двух молекул изопрена:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2+CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{|}{C}H-CH_2- + -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{|}{C}H-CH_2- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-$$

При этом свободные валентности средних углеродных атомов смыкаются и образуют двойные связи в середине молекул, ставших теперь уже звеньями растущей цепи.

К образовавшейся частице присоединяется следующая молекула изопрена:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2- + -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{|}{C}H-CH_2- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-$$

Подобный процесс продолжается и далее. Строение образующегося каучука может быть выражено формулой:

$$(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-)_n$$

Макромолекулы каучука имеют, следовательно, линейную структуру.

Мы встречались уже с полимерами линейной структуры. Однако они не проявляли такой эластичности, какую имеет каучук. Чем же объясняется это его особое свойство?

Молекулы каучука хотя и имеют линейную структуру, но они не вытянуты в линию, а многократно изогнуты, как бы свернуты в клубки.

При растягивании каучука такие молекулы распрямляются, образец каучука от этого становится длиннее. При снятии нагрузки, вследствие внутреннего теплового движения звеньев, молекулы возвращаются в прежнее свернутое состояние, размеры каучука сокращаются. Если же каучук растягивать с достаточно большой силой, произойдет не только выпрямление молекул, но и смещение их относительно друг друга, образец каучука может порваться.

Синтетические каучуки. Во многих тропических странах возделывают плантации гевеи с целью извлечения из нее каучука. Однако природных ресурсов каучука недостаточно для того, чтобы полностью удовлетворить быстро растущий спрос на него. Возникла необходимость искусственного получения этого материала. С большой остротой такая задача встала перед нашей страной, так как гевея у нас не произрастает и мы вынуждены были ввозить каучук из-за границы.

В результате многолетней напряженной работы профессору (позднее академику) С. В. Лебедеву удалось разработать синтетический способ получения каучука, и с 1932 г. такой каучук производится в нашей стране. Советский Союз был первый в мире страной, организовавшей крупное производство каучука.

В разработке синтеза каучука С. В. Лебедев пошел по пути подражания природе. Поскольку натуральный каучук — полимер диенового углеводорода, то С. В. Лебедев воспользовался также диеновым углеводородом, только более простым и доступным — бутадиеном $CH_2=CH-CH=CH_2$. Бутадиен получался для этой цели из этилового спирта.

Полимеризация бутадиена по способу С. В. Лебедева проводится в присутствии катализатора — металлического натрия. Упрощенно, без рассмотрения механизма, процесс можно представить следующим образом:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CH_2- + -CH_2-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CH_2- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2- \text{ и т.д.}$$

Строение бутадненового (полнбутадиенового) каучука выразится тогда формулой:

$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$

Получаемый по этому способу бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- н газоиепроиицаемостью. Однако ои уступает натуральному каучуку по эластичиости и нзиосостойкости.

В иастоящее время промышленностью выпускается ряд другнх сиитетических каучуков. Одни нз иих характеризуются большой механической прочиостью, другне — высокой химической стойкостью, третьи особеиио устойчивы к действию растворителей и т. д. Каждый из иих иаходит примеиеиие в соответствии со своими свойствами.

Все синтезироваииые до последиего времеии каучуки, превосходя натуральиый каучук по отдельиым показателям, уступали ему в одном свойстве — эластичиости. Между тем это свойство является самым важиым при нзготовлеиии таких изделий из каучука, как автомобнльиые н авиационые шины, испытывающие во время движеиня миогократиые деформации. Натуральный каучук — это изопреновый каучук. Поэтому учеиые уже давно поставили задачу получнть снитетический нзопреиовый каучук.

Синтез такого каучука был осуществлеи. Но свойств натурального каучука в полной мере достичь ие удавалось. Причиу этого установилн, когда изучилн пространствеииое строение иатурального каучука. Оказалось, что он имеет *стереорегулярное* строеиие: метилеиовые группы CH_2 в звеньях его макромолекул

Сергей Васильевич ЛЕБЕДЕВ

(1874—1934)

Профессор Военио-медициской академии в Лениигреде, академик. Известеи своими классическими работами по полимеризации и гидрироваиию непредельиых углеводородов. Разработал способы получеиия бутадиеиа (дивиинила) из спирта в одиу стадию (на смеси дигидрирующего и дегидратирующего катализаторов), каучука из бутадиеиа полимеризацией в присутствии металлического иатрия. Под руководством С. В. Лебедева был построеи и работал первый в Советском Союзе завод сиитетического каучука.



расположены всякий раз *по одну сторону двойной связи*, т. е. находятся в *цис*-положении:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & H \\ & \diagdown\; C=C \;\diagup & \\ & \diagup \qquad \diagdown & \\ \cdots-CH_2 & & CH_2-\cdots \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_2-\cdots \\ & \diagdown\; C=C \;\diagup & \\ & \diagup \qquad \diagdown & \\ \cdots-CH_2 & & H \end{array}$$

цис–форма   *транс*–форма

Такое расположение групп CH_2, через которые осуществляется связь звеньев в макромолекуле, способствует естественному скручиванию ее в клубок, что и обусловливает высокую эластичность каучука. В случае же *транс*-строения звеньев макромолекулы оказываются более вытянутыми и такой эластичностью не обладают.

В условиях химического синтеза стереорегулярного строения не получалось, и это отражалось на свойствах полимера.

Но проблему синтеза изопренового каучука все же удалось решить. Были найдены катализаторы, которые обеспечивали стереорегулярную укладку мономерных звеньев в растущую полимерную цепь, и теперь каучук, аналогичный по строению и свойствам натуральному, выпускается нашей промышленностью. Получен и бутадиеновый каучук стереорегулярного строения. Чтобы такой каучук отличить от бутадиенового, не имеющего регулярного строения, его называют *дивиниловым*. Оказалось, что по стойкости к истиранию дивиниловый каучук даже превосходит натуральный. Это делает его особенно ценным для изготовления протекторов (наружной части) шин, которые изнашиваются особенно быстро.

Искусственное получение каучуков стереорегулярного строения — изопренового и дивинилового — одно из ярких достижений отечественной промышленности органического синтеза.

Произошли серьезные изменения и в сырьевой базе производства синтетических каучуков. Бутадиен со времен С. В. Лебедева получали из этилового спирта, а на производство спирта шли зерно и картофель. Сложным было и получение изопрена. Интересы экономики производства требовали изыскания других, более доступных источников сырья. В настоящее время для синтеза каучука используются углеводороды, содержащиеся в нефтяных газах и в продуктах переработки нефти.

Бутадиен получают дегидрированием бутана:

$$\underset{\boxed{H\quad\; H}}{CH_2-CH}-\underset{\boxed{H\quad\; H}}{CH-CH_2} \longrightarrow CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + 2H_2$$

Изопрен может быть получен из изопентана (2-метилбутана):

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2+2H_2$$

Если же ресурсы изопентана недостаточны, его можно получить изомеризацией нормального пентана:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-CH_2-CH_3$$

Все это каталитические процессы. В настоящее время они широко осуществляются в промышленности с целью получения мономеров для синтеза каучука.

Вулканизация каучука. Натуральный и синтетический каучуки преимущественно используются в виде резины, так как она обладает значительно более высокой прочностью, эластичностью и рядом других ценных свойств. Для получения резины каучук вулканизируют.

Из смеси каучука с серой, наполнителями (особенно важным наполнителем служит сажа) и другими веществами формуют нужные изделия и подвергают их нагреванию. При этих условиях атомы серы вступают в химическое взаимодействие с линейными молекулами каучука по месту *некоторых* двойных связей и собою как бы «сшивают» молекулы друг с другом (рис. 22).

На примере бутадиенового каучука это можно представить в следующем виде:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & | & & & \\
 & & & S & & & \\
 & & & | & & \vdots & \\
-CH_2- & CH & - & CH & -CH_2 & + & CH_2-CH=CH-CH_2-\ldots \\
 & | & & & & \vdots & \\
 & S & & & & \vdots & \\
 & | & & & & \vdots & \\
 & S & & & & \vdots & \\
 & | & & & & \vdots & \\
-CH_2- & CH & - & CH & -CH_2 & + & CH_2-CH=CH-CH_2-\ldots \\
 & & & | & & \vdots & \\
 & & & S & & & \\
 & & & | & & &
\end{array}$$

Подобным образом устанавливаются связи и со многими другими молекулами. Вместо молекул линейной структуры образуются гигантские молекулы, имеющие три измерения в пространстве — как бы длину, ширину и толщину. Полимер приобрел *пространственную структуру*.

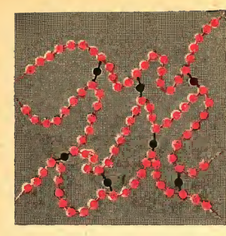


Рис. 22. Схема строения вулканизированного каучука. Красные кружки обозначают звенья макромолекул каучука, черные — мостики из атомов серы.

Каучук с пространственной структурой (резина) будет, конечно, прочнее невулканизированного, так как здесь между линейными молекулами, кроме обычных межмолекулярных сил притяжения, действуют в ряде мест еще и силы химического взаимодействия. Естественно, что отделить такие молекулы друг от друга труднее.

Установлением химических связей между молекулами объясняется и различие в растворимости каучука и резины. Если в пробирки с бензином поместить кусочки каучука и кусочки резины, то через несколько дней можно обнаружить, что каучук растворяется в бензине, а резина лишь набухает в нем. Вывод может быть только один: молекулы растворителя смогли разъединить и перевести в раствор молекулы в невулканизированном каучуке, но не смогли разъединить их в резине.

Если к каучуку добавить серы больше, чем нужно для образования резины, то при вулканизации линейные молекулы окажутся «сшитыми» в очень многих местах и материал утратит эластичность, станет твердым — получится эбонит. До появления современных пластмасс эбонит считался одним из лучших изоляторов.

46. В чем различие между свойством эластичности и свойством пластичности? Какими особенностями строения объясняется эластичность каучука?

47. Как опытным путем доказать, что бутадиеновый и изопреновый каучуки являются непредельными углеводородами?

48. При разложении бутадиенового каучука образуется углеводород состава C_4H_6. На основании чего можно предположить, что он относится к диеновым углеводородам? Какой количественный опыт вы предложили бы для проверки этого предположения?

49. Составьте краткие уравнения полимеризации: а) бутадиена, б) изопрена, подобно тому как мы писали уравнения полимеризации для других полимеров.

50. Изобразите строение участка цепи полибутадиена в *цис-* и *транс*-форме.

51. Полимеризацией хлоропрена $CH_2{=}C(Cl){-}CH{=}CH_2$ получают хлоропреновый каучук, характеризующийся высокой устойчивостью к действию света, теплоты и растворителей. Составьте уравнение полимеризации хлоропрена.

52. Почему резина прочнее каучука и нерастворима в органических растворителях?
53. В чем различие между строением резины и эбонита? Покажите это при помощи схематического рисунка.

1. Поставьте дома следующие опыты с резиной и каучуком: а) сравнение эластичности и прочности, б) отношение к нагреванию, в) отношение к бензину, г) действие раствора перманганата калия на каучук.
2. Изготовьте из пластилина модель части макромолекулы бутадиенового каучука стереорегулярного строения.

§ 15. Ацетилен и его гомологи

Кроме углеводородов с одной и двумя двойными связями в молекуле, имеются и другие непредельные углеводороды. Ознакомимся еще с одной группой соединений, простейшим представителем которых является ацетилен.

Строение ацетилена и его гомологов. Ацетилен — бесцветный газ, немного растворим в воде, молекулярная формула его C_2H_2.

В молекуле ацетилена, таким образом, еще на два атома водорода меньше, чем в молекуле этилена, поэтому здесь образуется третья связь между атомами углерода. Структурная формула ацетилена:

$$H—C\equiv C—H \qquad \text{или} \qquad HC\equiv CH$$

Тройная связь в молекуле ацетилена означает, что атомы углерода в ней соединены тремя парами электронов:

H:C⋮C:H или H:C⁝⁝C:H

Исследование строения молекулы ацетилена показывает, что атомы углерода и водорода в ней расположены на одной прямой, молекула имеет линейное строение. Атомы углерода соединены между собой одной σ-связью и двумя π-связями. Поскольку в такой молекуле каждый атом углерода соединен σ-связями только с двумя другими атомами (атомом углерода и атомом водорода), то в гибридизации здесь участвуют лишь два электронных облака — одного *s*-электрона и одного *p*-электрона. Это случай *sp-гибридизации*. Образующиеся в виде несимметричных объемных восьмерок два гибридных облака, стремясь максимально удалиться друг от друга, устанавливают связи с другими атомами во взаимно противоположных направлениях, под углом 180°. Облака двух других *p*-электронов не участвуют в гибридизации, они по-прежнему сохраняют форму симметричных объемных восьмерок и при боковом перекрывании с подобными облаками другого углеродного атома образуют две π-связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 23).

Появление третьей связи вызывает дальнейшее сближение атомов углерода: расстояние между их центрами здесь 0,120 нм.

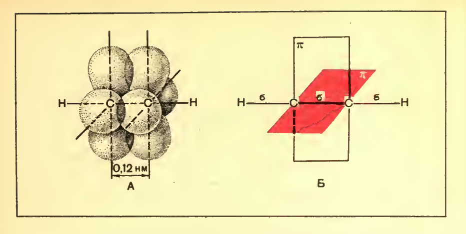


Рис. 23. Схема образования π-связей в молекуле ацетилена:
А — попарное боковое перекрывание облаков *p*-электронов; *Б* — две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых происходит образование π-связей.

На моделях это передается еще большим сплющиванием шариков, изображающих углеродные атомы (рис. 24).

Гомологи ацетилена. Подобно метану и этилену, ацетилен начинает собой гомологический ряд. Это ряд ацетиленовых углеводородов с одной тройной связью между атомами углерода в молекуле.

Согласно систематической номенклатуре названия таких углеводородов образуются путем замены суффикса **-ан** соответствующих предельных углеводородов на **-ин**. Как и в случае этиленовых углеводородов, атомы углерода нумеруются начиная с

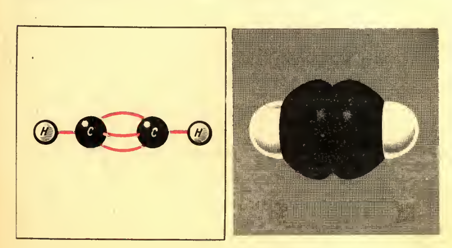


Рис. 24. Модели молекул ацетилена.

того конца, к которому ближе кратная (в данном случае тройная) связь:

$$CH\equiv CH \qquad \overset{1}{C}H\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3 \qquad \overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_3$$

Этин Бутин-1 Бутин-2

$$\overset{1}{C}H\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_3$$

4-Метилгексин-1

В гомологическом ряду ацетилена имеет место изомерия, обусловленная как разветвлением углеродного скелета, так и положением тройной связи. Найдите изомерные вещества среди тех, формулы которых приведены выше.

Вещества, изомерные ацетиленовым углеводородам, могут быть найдены и среди других углеводородов. Каких именно? Чтобы ответить на этот вопрос, найдите общую формулу ацетиленовых углеводородов и сопоставьте ее с формулами других известных вам гомологических рядов.

Химические свойства. Свойства углеводородов данного ряда рассмотрим на примере ацетилена как вещества, имеющего наибольшее практическое значение.

В отличие от метана и этилена ацетилен горит коптящим пламенем. Дайте объяснение этому явлению, сравнив состав углеводородов в процентах.

Вы, возможно, наблюдали яркое пламя горящего ацетилена при сварочных работах на стройках, в мастерских, на заводах. Там не видно образования копоти. И мы можем коптящее пламя ацетилена превратить в ослепительно яркое, если будем вдувать через трубку дополнительное количество воздуха. Частички углерода будут сильно раскаляться в средней части пламени и придавать ему яркость, а затем полностью сгорать, не образуя копоти. При сварочных работах вместо воздуха применяют кислород; благодаря этому не только достигается полное сгорание ацетилена, но и развивается температура пламени до 3000°C. Смеси ацетилена с воздухом и кислородом взрывоопасны.

Зная электронное строение ацетилена, мы можем предположить, что π-связи здесь уступают по прочности основной σ-связи и что по месту π-связей могут проходить реакции окисления и присоединения.

Чтобы проверить непредельный характер ацетилена, в цилиндр, заполненный газом, прильем раствор перманганата калия. Раствор быстро обесцвечивается. Значит, ацетилен, как и этилен, легко окисляется.

Из реакций присоединения для ацетилена характерно взаимодействие с бромом, в чем также большое сходство его с этиленом. Реакция идет в две стадии. Сначала бром присоединяется по месту одной π-связи:

$$H-C\equiv C-H + Br_2 \longrightarrow \underset{\substack{|\\Br}}{H-C}=\underset{\substack{|\\Br}}{C}-H$$

1,2-Дибромэтен

Затем присоединяется вторая молекула брома:

$$H-\underset{\substack{|\\Br}}{C}=\underset{\substack{|\\Br}}{C}-H + Br_2 \longrightarrow H-\overset{\substack{Br\\|}}{\underset{\substack{|\\Br}}{C}}-\overset{\substack{Br\\|}}{\underset{\substack{|\\Br}}{C}}-H$$

1,1,2,2-Тетрабромэтан

Зная механизм присоединения брома к этилену, вы можете составить себе представление о том, какие электронные процессы происходят в молекуле при взаимодействии ацетилена с бромом.

Казалось бы, что ацетилен, как углеводород, более непредельный по своему составу, чем этилен, должен более легко присоединять галогены. Оказывается, это не так: реакция присоединения галогенов здесь идет с меньшей скоростью. Этому можно дать такое объяснение: при уменьшении длины тройной связи по сравнению с двойной боковое перекрывание облаков p-электронов происходит в большой степени, поэтому π-связи и оказываются более устойчивыми, чем в этилене.

В присутствии катализатора (платины, никеля) к ацетилену может присоединяться водород. При этом ацетилен сперва превращается в этилен и далее в этан:

$$CH\equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2=CH_2$$

$$CH_2=CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3-CH_3$$

К ацетилену могут присоединяться и молекулы сложных веществ. В результате присоединения хлороводорода по одной из связей (в присутствии хлорида ртути (II) в качестве катализатора) образуется газообразное вещество хлорэтен (его называют также винилхлоридом):

$$CH\equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2=\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}$$

Применение ацетилена. Из углеводородов с тройной связью в молекуле наибольшее применение имеет ацетилен.

Еще не так давно он применялся в качестве горючего при газовой сварке и резке металлов. Сейчас ацетилен все больше используется для синтеза различных органических соединений.

В результате присоединения хлора к ацетилену получают растворитель — 1,1,2,2-тетрахлорэтан:

$$CH\equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2-CHCl_2$$

Путем дальнейшей переработки тетрахлорэтана получают другие хлорпроизводные. Например, при отнятии хлороводорода образуется трихлорэтен — растворитель высокого качества, применяемый при чистке одежды:

$$H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-Cl \longrightarrow CHCl{=}CCl_2 + HCl$$

1,1,2-Трихлорэтен

В больших количествах ацетилен используют для производства хлорэтена, или винилхлорида, полимеризацией которого получают поливинилхлорид:

$$nCH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} \longrightarrow \left(-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\right)_n$$

Поливинилхлорид широко используется для изоляции проводов, изготовления плащей, клеенки, искусственной кожи, труб и т. д.

Исходя из ацетилена, получают и другие полимеры, идущие на производство пластмасс, каучука и синтетических волокон. Ацетилен используется также для производства синтетической уксусной кислоты.

Получение ацетилена. В лабораториях и в промышленности ацетилен чаще всего получают карбидным способом. Если кусочки карбида кальция поместить в сосуд с водой или же воду приливать к карбиду кальция, сразу начинается бурное выделение ацетилена:

$$CaC_2 + 2HOH \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Однако карбидный способ не может удовлетворить все возрастающий спрос на ацетилен, особенно со стороны промышленности полимерных материалов, так как он связан с большими затратами электроэнергии на получение карбида кальция.

Карбид кальция получают в электропечах взаимодействием извести с углеродом (коксом, антрацитом) при температуре 2000°С:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

В последние годы стал применяться способ получения ацетилена из более доступного химического сырья — природного газа (метана).

Мы знаем, что если метан нагревать до высокой температуры, то он разлагается на углерод и водород. Оказывается, что одним из промежуточных продуктов этой реакции является ацетилен:

$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$$
$$C_2H_2 \longrightarrow 2C + H_2$$
$$\overline{2CH_4 \longrightarrow 2C + 4H_2}$$

Идея получения ацетилена из метана заключается в том, чтобы выделить его на промежуточной стадии, не дать ему возможности разложиться на углерод и водород. Этого можно достичь, если образующийся ацетилен быстро удалить из зоны высокой температуры и охладить.

Есть и другая идея в данном производстве. Для разложения метана требуется создать в реакторе высокую температуру. Источником получения нужной температуры здесь может служить сам метан: часть его будет использоваться как топливо, а часть — как химическое сырье для получения продукта.

В одном из способов эти процессы осуществляются следующим образом (цветной рисунок 1).

В цилиндрический реактор, выложенный внутри огнеупорным кирпичом, с большой скоростью поступают предварительно подогретые природный газ (метан) и кислород в объемном отношении примерно 2:1. Газы смешиваются в особой камере реактора и через узкие каналы проходят в реакционную камеру. Здесь часть метана сгорает, в результате чего устанавливается температура около 1500°C, а другая часть при этих условиях разлагается на ацетилен и водород.

Газы поступают в реакционную камеру с такой скоростью, что продукты реакции находятся в зоне высокой температуры лишь тысячные доли секунды; проходя далее, они подвергаются интенсивному охлаждению водой — так осуществляется стабилизация, «закалка» полученного ацетилена.

В продуктах реакции, кроме ацетилена и водорода, содержатся сажа, оксиды углерода и другие вещества. Сажа отделяется при промывке газа водой. Затем из смеси выделяется целевой продукт реакции — ацетилен. Водород, получающийся при этом процессе, может быть использован для синтеза аммиака и некоторых органических веществ.

? 55. Что можно сказать о сравнительной плотности этана, этена, этина, не вычисляя их молекулярных масс?

▲ 56. Существует ли углеводород разветвленного строения, содержащий в молекуле четыре атома углерода и тройную связь? Ответ поясните.

57. Приведите структурную формулу вещества, изомерного бутину, но принадлежащего другому ряду углеводородов.

58. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим веществам:

$CH_3-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ $\qquad$ $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH$

$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-CH_3$ $\qquad$ $CH\equiv C-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$

59. Для вещества, имеющего строение $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$, выпишите из указанных ниже веществ: а) гомологи, б) изомеры:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ $\qquad$ $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

$CH{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$ $\qquad$ $CH_3{-}C{\equiv}CH$ $\qquad$ $\begin{array}{c} CH{=}CH \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{array}$

60. Свойственна ли *цис- транс*-изомерия ацетиленовым углеводородам? Ответ поясните.

61. Составьте уравнение реакции присоединения бромоводорода к пропину (первой стадии), руководствуясь правилом Марковникова. Дайте пояснение. Назовите образующееся вещество.

62. Составьте уравнение реакции полного сгорания ацетилена и рассчитайте, какой объем кислорода (в пересчете на н. у.) расходуется на сжигание 13 г ацетилена.

63. Какое максимальное количество брома в граммах может вступить в реакцию соединения с 11,2 г ацетилена (измеренного при н. у.)?

64. Составьте уравнения реакций получения 1,2-дихлорэтана, исходя из ацетилена.

65. Как получить хлорэтан, исходя из ацетилена? Приведите уравнения реакций.

66. Какой объем ацетилена (измеренного при н. у.) может быть получен из 1 кг технического карбида кальция, содержащего 30% примесей?

67. Обобщите сведения о галогенопроизводных, которые вам стали известны при изучении углеводородов: выпишите их названия, формулы, укажите свойства и применение.

4. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматическими эти углеводороды были названы потому, что первые известные представители их обладали приятным запахом. Позднее оказалось, что большинство веществ, которые по строению и химическим свойствам, бесспорно, принадлежат к той же группе, не имеют ароматного запаха. Однако исторически сложившееся общее название этих соединений осталось за ними до наших дней.

Простейший и самый важный представитель ароматических углеводородов — бензол.

§ 16. Бензол

Физические свойства и структурная формула. Бензол — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость, со своеобразным запахом. При охлаждении он легко застывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления 5,5°С.

Молекулярная формула бензола C_6H_6. Как видим, это сильно ненасыщенное соединение: в молекуле его недостает 8 атомов водорода до состава, отвечающего формуле предельных углеводородов.

Однако если бензол взболтать с бромной водой или с раствором перманганата калия, то, к нашему удивлению, мы не обнаружим характерных реакций непредельных соединений. Объяснение этого надо искать, очевидно, в строении вещества.

К выяснению строения бензола можно подойти от его синтеза. Бензол может быть получен при пропускании ацетилена через трубку с активированным углем, нагретым до 650°С.

Сравнивая состав молекул ацетилена C_2H_2 и бензола C_6H_6, мы приходим к выводу, что из каждых трех молекул ацетилена при этом образуется молекула бензола, т. е. идет реакция полимеризации (тримеризации):

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

Но этот факт еще недостаточен для суждения о строении бензола, так как мы не знаем, как именно соединяются друг с другом молекулы ацетилена. Можно представить образование при

этом разных веществ состава C_6H_6 как цепного, так и циклического строения, например:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

Для дальнейшего выяснения вопроса надо обратиться к химическим свойствам вещества. Если смесь паров бензола с водородом пропускать через нагретую трубку с катализатором, то оказывается, что к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода и в результате реакции образуется циклогексан, строение которого нам хорошо известно.

Присоединение к молекуле бензола трех молекул водорода с образованием циклогексана здесь можно понять только в том случае, если признать, что исходный продукт имеет циклическое строение:

$$+\ 3H_2 \longrightarrow$$

В самом деле, если бы бензол имел незамкнутую цепь углеродных атомов, тогда молекула его до полного насыщения присоединила бы не три, а четыре молекулы водорода ($C_6H_6+4H_2\rightarrow \rightarrow C_6H_{14}$), что противоречит опыту.

Образование циклической молекулы бензола из трех молекул ацетилена мы можем представить следующим образом:

Так мы приходим к выводу о циклической структурной формуле бензола.

Приведенная выше структурная формула бензола была предложена впервые немецким ученым Кекуле (1865 г.). Более столетия пользуются химики этой формулой, хотя она их и не вполне удовлетворяет. Возникли, вероятно, и у вас сомнения в ее истинности.

В самом деле, на опытах мы установили, что бензол не реагирует с бромной водой и раствором перманганата калия, между тем в молекуле его, если судить по формуле, имеются три двой-

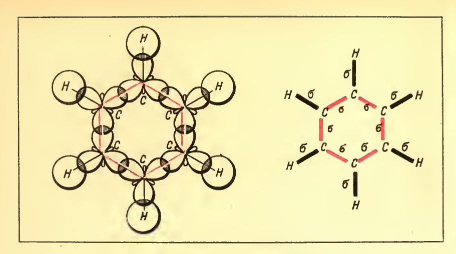


Рис. 25. Схема образования σ-связей в молекуле бензола.

ные связи. Понять это противоречие помогло более глубокое изучение строения вещества — выяснение характера химических связей между атомами в молекуле.

Электронное строение бензола. Современными физическими методами было установлено, что молекула бензола имеет циклическое строение и что все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости. Тем самым было подтверждено, что порядок соединения атомов правильно отображается формулой Кекуле. Необходимо было выяснить, как соединены между собой атомы в молекуле.

Исследования показали, что расстояния между центрами соседних атомов углерода в молекуле одинаковы и равны 0,140 нм.

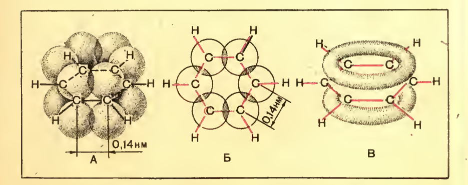


Рис. 26. Схема образования π-связей в молекуле бензола:
А и *Б* — боковое перекрывание облаков *p*-электронов в двух проекциях; *В* — распределение электронной плотности молекулярного π-облака над плоскостью и под плоскостью атомных ядер.

Уже одно это говорит о том, что в бензоле нет простых и двойных связей, так как в этом случае одни расстояния между центрами атомов углерода были бы примерно 0,154 мм, а другие 0,134 нм. Электронная теория так объясняет это явление.



Рис. 27. Модель молекулы бензола.

Все атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии *sp^2-гибридизации.* Три гибридных электронных облака каждого атома углерода, имеющие форму вытянутых объемных восьмерок, образуют в плоскости кольца две σ-связи с соседними атомами углерода и одну σ-связь с атомом водорода; очевидно, что углы между этими тремя связями равны 120° (рис. 25). Облака четвертых электронов, не участвующие в гибридизации и сохраняющие форму симметричных объемных восьмерок, расположены перпендикулярно к плоскости σ-связей. Каждое такое облако одинаково перекрывается с электронными облаками обоих соседних с ним атомов углерода (рис. 26, *А*). В проекции на плоскость молекулы эти электронные облака будут казаться окружностями перекрывающимися, как показано на рисунке 26, *Б*. В молекуле образуются не три отдельные π-связи, а единая π-электронная система из шести электронов, общая для всех атомов углерода (рис. 26, *В*). Под влиянием этого общего для молекулы π-электронного облака и сокращаются расстояния между атомами углерода с 0,154 до 0,140 нм. Масштабная модель молекулы бензола представлена на рисунке 27.

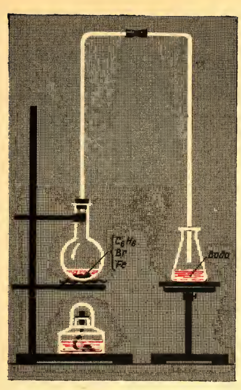
Поскольку электронная плотность распределяется в молекуле равномерно, все связи между атомами углерода оказываются совершенно одинаковыми.

Чтобы показать равномерность распределения электронной плотности в молекуле бензола, структурную формулу его часто изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри:

Но и сейчас нередко еще пользуются формулой Кекуле, учитывая при этом, что она лишь условно передает строение молекулы.

Химические свойства. Подобно всем углеводородам, бензол горит. При его горении образуется очень много копоти, что легко понять, так как массовая доля углерода в нем (в процентах) та же, что и в ацетилене.

Бензол, как мы убедились, не реагирует с бромом, раство-



Рнс. 28. Бромнроваине бензола.

рениым в воде. Но в других условиях ои с бромом взаимодействует.

В колбу с длииной вертикальиой трубкой в качестве холодильиика (рис. 28) поместим бензол с небольшим количеством брома и железиыми стружками (железо иеобходимо для образоваиия катализатора $FeBr_3$). Вскоре мы заметим, что у отводиой трубки прибора появлется «дымок». Растворив выделяющийся газ в воде и прибавив к этому раствору иитрата серебра, можно убедиться, что при реакции брома с бензолом образуется бромоводород HBr. В колбе после реакции остается тяжелая жидкость — бромбеизол C_6H_5Br. Ракция бромироваиия бензола может быть выражеиа, следовательио, таким уравиеиием:

```
     CH                          CH
HC⁄   ⁄⁄CH                  HC⁄   ⁄⁄CBr
 |     ||     + Br₂  ──→     |     ||      + HBr
HC⁄⁄   ⁄CH                  HC⁄⁄   ⁄CH
     CH                          CH
```

Бромбензол

Как видим, бром в этих условиях ие присоедиияется к бензолу, а вступает в реакцию замещения.

По своему механизму данная реакцня отличается от реакций замещення у предельиых углеводородов. Она ндет не через образованне свободных радикалов и ие нмеет цепного характера. Под влняннем бромнда железа $FeBr_3$ молекула брома поляризуется $Br^{\delta+}:Br^{\delta-}$. Положнтельно заряжениый бром притягнвается шестиэлектронным облаком молекулы беизола и в результате устанавлнвает ковалентную связь с одннм нз атомов углерода, вытесняя водород в внде протона, который с отрнцательио заряжеииым ноном брома Br− образует молекулу бромоводорода:

$$C_6H_6 + \overset{\delta+}{Br} : \overset{\delta-}{Br} \longrightarrow C_6H_5Br + \overset{\delta+}{H}\overset{\delta-}{Br}$$

Характерна для бензола реакция с азотной кислотой. Если к смеси концентрированных азотной и серной кислот прибавить бензол и смесь слегка подогреть, происходит реакция, в результате которой образуется тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля — нитробензол $C_6H_5—NO_2$. Здесь группа атомов — NO_2, называемая *нитрогруппой*, встает на место атома водорода, подобно брому в предыдущей реакции. Реакция нитрования может быть выражена следующим химическим уравнением (не отражающим, однако, ее механизма):

$$C_6H_5H + HO—NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

По своему свойству вступать в реакцию замещения бензол несколько сходен с предельными углеводородами, несмотря на непредельность своего состава.

При определенных условиях бензол может вступать и в реакции присоединения. С одной из таких реакций — присоединением водорода — мы уже знакомы. Составьте уравнение этой реакции, пользуясь обычными молекулярными формулами.

К бензолу может присоединяться хлор, если смесь этих веществ подвергнуть освещению. Так получается гексахлорциклогексан — кристаллическое вещество, известное под названием гексахлорана:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

Реакции присоединения водорода и хлора показывают, что бензол имеет некоторое сходство и с непредельными углеводородами.

По химическим свойствам бензол занимает как бы промежуточное положение между предельными и непредельными углеводородами. Он вступает в реакции, характерные для тех и других углеводородов, но при этом реакции замещения идут у него легче, чем у предельных углеводородов, а реакции присоединения —

труднее, чем у непредельных соединений. Так сказываются на свойствах бензола особенности его электронного строения.

Применение бензола. Бензол служит исходным веществом для синтеза очень многих органических соединений. Реакцией нитрования получают нитробензол $C_6H_5NO_2$; хлорированием бензола получают хлорбензол C_6H_5Cl (растворитель) и другие хлорпроизводные. Бензол используется как исходный продукт при синтезе лекарственных и душистых веществ, разнообразных красителей, мономеров для синтеза высокомолекулярных соединений и т. д. Он применяется также в качестве растворителя и как добавка к моторному топливу в целях улучшения его свойств.

Хлорпроизводные бензола и других углеводородов используются в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений. Так, продукт замещения в бензоле атомов водорода хлором — гексахлорбензол C_6Cl_6 применяется для сухого протравливания семян пшеницы и ржи против твердой головни. Из галогенопроизводных других углеводородов можно назвать гексахлорбутадиен C_4Cl_6 — продукт замены хлором атомов водорода в бутадиене-1,3, используемый для борьбы с филлоксерой на виноградниках. Изобразите структурные формулы гексахлорбензола и гексахлорбутадиена.

Получение бензола. Важный источник получения бензола — коксование каменного угля. В процессе коксования — сильного нагревания угля без доступа воздуха — образуется много летучих продуктов, из которых наряду с другими веществами извлекается бензол.

Советские ученые открыли способы получения бензола из неароматических углеводородов. Н. Д. Зелинский показал, что бензол легко образуется из циклогексана при каталитическом воздействии платины или палладия и температуре около 300°С.

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CH & \end{array} + 3H_2$$

Было установлено также, что при соответствующих катализаторах и нагревании *н*-гексан может превращаться в бензол:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_3 \\ H_2C & & CH_3 \\ & CH_2 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CH & \end{array} + 4H_2$$

Реакции получения бензола из предельных углеводородов и циклопарафинов приобрели сейчас в связи с возрастающей потребностью в этом веществе большое практическое значение.

? ▲

1. Какое противоречие существует между структурной формулой Кекуле и свойствами бензола и как это противоречие объясняет электронная теория?

2. Структурную формулу бензола нередко изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри. Что, по-вашему, эта окружность выражает?

3. Как распознать на основании химических свойств три жидкости: бензол C_6H_6, гексан C_6H_{14} и гексен C_6H_{12}?

4. Приведите примеры реакций, показывающих сходство бензола: а) с предельными, б) с непредельными углеводородами. Укажите, в чем проявляется различие в свойствах.

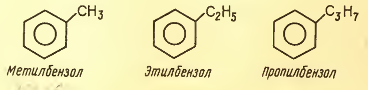
5. При изучении неорганической химии мы рассматривали реакции замещения, в которых взаимодействуют и получаются в результате реакции сложное и простое вещества. При нитровании бензола вступают в реакцию и получаются в результате ее два сложных вещества. Почему же нитрование бензола относят в органической химии к типу реакций замещения (по какому основному признаку)?

6. Среди реакций, рассмотренных при характеристике бензола, найдите две, по направлению противоположные друг другу. Выразите их одним химическим уравнением. Укажите условия, при которых процесс идет преимущественно в ту или иную сторону.

7. Как получить бензол, исходя из метана? Составьте уравнения реакций и укажите условия, при которых они могут быть осуществлены.

§ 17. Гомологи бензола

Строение гомологов бензола. Бензол, как и другие ранее рассмотренные углеводороды, образует свой гомологический ряд. Гомологи его могут рассматриваться как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на различные углеводородные радикалы. Пользуясь далее изображением общей π-электронной системы молекулы в виде окружности и не обозначая, как это принято, атомов водорода в бензольном ядре, приведем формулы ближайших гомологов бензола:



Метилбензол *Этилбензол* *Пропилбензол*

Сравните состав этих соединений. Убедитесь, что в данном ряду соблюдается гомологическая разность CH_2.

Для наименования веществ, в молекулах которых с бензольным ядром соединено несколько углеводородных радикалов, атомы углерода в формулах нумеруются и при помощи цифр в названии вещества указывается положение замещающих групп, например:

1,2-Диметилбензол *1-Метил-3-этилбензол* *1,2-Диметил-4-этилбензол*

Химические свойства гомологов бензола. Будучи во многом сходными по свойствам с бензолом, гомологи имеют и свои особенности. Убедимся в этом на некоторых примерах.

При нитровании в жестких условиях в молекулу бензола и толуола $C_6H_5—CH_3$ можно ввести три нитрогруппы. Оказывается, толуол нитруется несколько легче, чем бензол. При этом образуется 2, 4, 6-тринитротолуол — взрывчатое вещество, известное под названием тола или тротила:

$$C_6H_5CH_3 + 3HO—NO_2 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + 3H_2O$$

Бо́льшая реакционная способность бензольного ядра в положениях 2, 4, 6 объясняется влиянием на него радикала — CH_3.

На данном примере мы можем особенно наглядно убедиться, что влияние атомов в молекулах взаимно.

Толуол можно рассматривать не только как бензол, в молекуле которого атом водорода замещен на метильную группу, но и как метан, в молекуле которого атом водорода замещен ароматическим радикалом — фенилом C_6H_5—:

Метан, мы знаем, очень устойчив к действию окислителей. Если же раствор перманганата калия мы прильем к толуолу и смесь нагреем, то заметим, что фиолетовая окраска раствора

постепенно исчезает. Это происходит потому, что группа $—CH_3$ в толуоле подвергается окислению.

При действии раствора перманганата калия на толуол метильная группа окисляется в карбоксильную, образуется бензойная кислота. Заменяя условно окислитель атомами кислорода, эту реакцию можно выразить уравнением:

$$C_6H_5—CH_3 + 3O \longrightarrow C_6H_5—C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + H_2O$$

Таким образом, на опытах мы убеждаемся, что в толуоле метильная группа влияет на бензольное ядро, облегчая течение реакций замещения (в положениях 2, 4, 6), а бензольное ядро влияет на метильную группу, обусловливая меньшую устойчивость ее к действию окислителей.

В основе этого явления лежит влияние друг на друга электронных структур атомов. Повышение реакционной способности бензольного ядра в самом общем виде можно объяснить так. Метильная группа, как мы знаем, находясь в соединении, смещает от себя электроны связи (вспомните объяснение правила Марковникова). Смещая в толуоле электронную пару к бензольному ядру ($CH_3 \rightarrow C_6H_5$), она нарушает равномерное расположение в нем π-электронного облака. В положениях 2, 4, 6 возрастает электронная плотность, эти места и подвергаются «атаке» заместителями.

Кроме нитрования, ароматические углеводороды вступают и в другие реакции, свойственные бензолу. Они могут реагировать, например, с галогенами (по месту атомов водорода в бензольном ядре и в боковой цепи), присоединять водород и т. п.

Составьте самостоятельно уравнения этих реакций.

Применение и получение. Гомологи бензола используются в качестве растворителей, а также для получения красителей, лекарств, взрывчатых веществ, душистых веществ и т. д. Получают их из продуктов коксования каменного угля, а также, подобно бензолу, из парафинов и циклопарафинов — гомологов циклогексана.

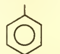
Например, толуол может быть получен дегидрированием метилциклогексана:

$$\underset{(H_2C—CH_2)_2—CH_2}{\overset{CH_3—CH}{}} \longrightarrow C_6H_5—CH_3 + 3H_2$$

или циклизацией и одновременным дегидрированием *н*-гептана:

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH_2 & \\ H_2C & & CH_3 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5{-}CH_3 + 4H_2$$

8. Выведите общую формулу углеводородов гомологического ряда бензола.
9. Углеводород имеет формулу C_7H_8. Он не обесцвечивает бромную воду, но присоединяет водород, превращаясь при этом в метилциклогексан. Напишите структурную формулу этого углеводорода.
10. Составьте структурные формулы ароматических углеводородов, изомерных пропилбензолу, и назовите их.
11. При полимеризации (тримеризации) пропина $CH{\equiv}C{-}CH_3$ получается гомолог бензола. Составьте уравнение реакции и назовите его.
12. При взаимодействии толуола с бромом в зависимости от условий реакции происходит замещение водорода в бензольном ядре или метильной группе. В каком направлении, по-вашему, пойдет реакция: а) в присутствии катализатора, б) при освещении смеси веществ? Как вы мотивируете свой ответ?
13. Какой объем водорода (в пересчете на н. у.) образуется при превращении гептана массой 200 г в толуол? Больше или меньше выделится водорода при превращении такого же количества гексана в бензол?
14. Этилциклогексан может быть превращен дегидрированием в ароматический углеводород. В какой именно? Составьте уравнение реакции.
15. У бензола могут быть производные не только с предельными, но и с непредельными боковыми цепями. Простейший из них стирол $CH{=}CH_2$



(жидкость). Стирол обесцвечивает бромную воду, раствор перманганата калия. Составьте уравнение первой из этих реакций. Является ли стирол гомологом бензола? Производным какого углеводорода еще можно считать это вещество?
16. Стирол (см. предыдущее упражнение) может полимеризоваться подобно этилену. При этом образуется термопластичный полимер — широко известный полистирол. Составьте схему реакции полимеризации стирола.

§ 18. Многообразие углеводородов. Взаимосвязь гомологических рядов

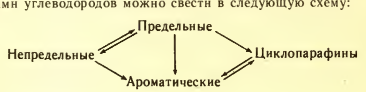
Мы ознакомились с несколькими группами углеводородов. Многообразие углеводородов далеко не исчерпывается рассмотренными примерами. Среди непредельных углеводородов, например, могут быть соединения, содержащие несколько двойных или несколько тройных связей, а также соединения, в молекулах которых присутствуют одновременно и двойные и тройные связи. Среди ароматических соединений имеется большое количество

веществ, в молекулах которых содержатся не одно, а несколько бензольных ядер.

На примере углеводородов — веществ, образованных только двумя химическими элементами, — мы смогли убедиться, сколь безграничным может быть разнообразие органических соединений. Нам понятны теперь и причины этого явления. Они заключаются прежде всего в свойстве атомов углерода соединяться в цепи: нормальные, разветвленные, образовывать циклы, устанавливать химические связи — простые (ординарные), кратные (двойные, тройные), ароматические. Мы узнали, что многообразие органических соединений проявляется в форме существования гомологических рядов и явления изомерии.

И еще один важный вывод из изученного мы должны сделать. Все рассмотренные нами гомологические ряды углеводородов не разобщены друг с другом, а находятся в родстве, связаны взаимными переходами. Из предельных углеводородов могут быть получены непредельные, из циклопарафинов — ароматические, непредельные углеводороды можно превратить в предельные и т. д.

Известные вам взаимные переходы между гомологическими рядами углеводородов можно свести в следующую схему:



Николай Дмитриевич ЗЕЛИНСКИЙ
(1861—1953)

Профессор Московского университета, академик, Герой Социалистического Труда. Основатель самой крупной в Советском Союзе школы химиков-органиков. Синтезировал большое число углеводородов и других органических соединений. Открыл каталитическое превращение циклопарафинов в ароматические углеводороды, каталитический крекинг углеводородов нефти, синтез бензола из ацетилена на активированном угле. Один из создателей современной теории катализа. Много исследований провел в области химии белка. Изобрел универсальный противогаз.



Химическими способами могут быть осуществлены и иные переходы от одного ряда к другому, не показанные на схеме. В исследовании взаимных превращений углеводородов основополагающее значение имеют работы советского ученого, академика Н. Д. Зелинского и его научной школы.

17. Укажите, к каким гомологическим рядам относятся следующие углеводороды:

$$C_6H_5—C_3H_7,\ C_6H_{14},\ C_6H_6,\ C_4H_{10},$$

$$CH_3—CH{=}CH—CH_3,\ C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{CH_3}\qquad HC{\equiv}C—CH_3$$

18. Приведите общие формулы известных вам гомологических рядов. Вещества каких гомологических рядов при одинаковом числе атомов в молекулах изомерны друг другу?

19. Какие виды изомерии вам известны? Приведите соответствующие примеры.

20. Какие виды гибридизации валентных электронных облаков вы знаете? Приведите примеры соответствующих соединений. Как вид гибридизации влияет на направленность химических связей углеродного атома?

21. Какие химические свойства характерны для углеводородов, содержащих в молекулах: а) простые, б) кратные, в) ароматические связи? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

22. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих взаимопревращения углеводородов, указанные стрелками на схеме.

23. Составьте уравнения реакций, подтверждающих возможность получения различных углеводородов — парафинов, циклопарафинов, непредельных и ароматических, исходя из углерода и водорода. При каких условиях может быть осуществлена каждая из предлагаемых вами реакций?

5. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изученные нами углеводороды представляют научный интерес не только как соединения, на примере которых могут быть рассмотрены основные теоретические вопросы органической химии. Они имеют большое народнохозяйственное значение, так как служат важнейшим видом сырья для получения почти всей продукции современной промышленности органического синтеза, и широко используются в энергетических целях.

Наиболее важные источники углеводородов — это природный и попутный нефтяной газы, нефть, каменный уголь.

§ 19. Природный и попутный нефтяной газы

Природный газ. О природном газе мы уже многое знаем, так как подробно изучали метан, а метан — основная составная часть этого газа. Кроме метана, в природном газе присутствуют ближайшие гомологи его — этан, пропан, бутан. Чем выше молекулярная масса углеводорода, тем обычно меньше его содержится в природном газе. В среднем природный газ содержит по объему в процентах: 80—97% CH_4, 0,5—4,0% C_2H_6, 0,2—1,5% C_3H_8, 0,1—1,0% C_4H_{10}, 0—1% C_5H_{12}, 2—13% N_2 и других газов.

Как газообразное топливо природный газ имеет большие преимущества не только перед твердым и жидким топливом (какие?), но и перед другими видами газообразного топлива (доменным, коксовым газом), так как теплота сгорания его значительно выше.

Природный газ используется на производстве не только в котельных установках. Он широко применяется в промышленных печах: стекловаренных, доменных, мартеновских и т. д. Сжигание природного газа в доменных печах позволяет сократить расход кокса, снизить содержание серы в чугуне и значительно повысить производительность печи.

Природный газ — важный источник сырья для химической промышленности, так как из метана получают водород, ацетилен, сажу, различные хлорпроизводные. Используются и другие углеводороды, содержащиеся в природном газе.

Попутиый нефтяиой газ. Попутный иефтяиой газ по своему пронсхожденню является тоже прнродным газом. Особое назваине он получнл потому, что находнтся в залежах вместе с нефтью — он растворен в ней н находнтся над нефтью, образуя газовую «шапку». Под давленнем этого газа нефть подннмается на поверхиость землн по скважнне. Вследствне резкого падения давления газ затем легко отделяется от жндкой нефтн.

Прежде попутный газ не находил прнменения и тут же на промысле сжигался. В настоящее время его улавлнвают, так как он, как и прнродный газ, представляет собой хорошее топливо н ценное химическое сырье. Возможностн нспользовання попутного газа даже значительно шире, чем прнродного, так как наряду с метаном в нем содержатся значнтельные количества другнх углеводородов: этана, пропана, бутана, пеитаиа. Поэтому путем хнмнческой переработкн попутного газа можно получить большее колнчество веществ, чем нз прнродного газа.

Чтобы нспользованне попутиого газа было рацнональным, его разделяют на смесн более узкого состава.

Смесь пентана, гексаиа и других углеводородов, жндкнх прн обычиых условиях (они частнчно улетучиваются нз нефтн с газами), образует так называемый *газовый бензин*. Далее отделяется *смесь пропана с бутаном*. После выделення газового бензнна н пропан-бутановой смесн остается так называемый *сухой газ*, состоящий пренмущественно нз метана и этаиа.

Газовый бензин, содержащнй весьма летучие жндкне углеводороды, примеияется как добавка к бензннам для лучшего нх воспламенення прн запуске двнгателя. Пропан н бутан в виде сжнжеиного газа примеияются как высококалорнйное газообразное топлнво. Сухой газ, по составу сходиый с прнродным, нспользуется для получения ацетнлена, водорода н других веществ, а также в качестве топлива.

Из попутного газа нзвлекают для хнмической переработки н нндивидуальные углеводороды: этан, пропан, *н*-бутан и др. Из ннх получают непредельные углеводороды. Вспомннте, посредством каких реакцнй это может быть осуществлено.

1. Составьте уравнення реакцнй получення из прнродного газа (метана) водорода, сажн, ацетилена, хлорпронзводных.
2. Какне продукты выделяют нз попутного нефтяного газа н для чего нх нспользуют?
3. Как вы объясните, почему газовый бензнн легче воспламеняется в двнгателе, чем обычный?
4. Прнведнте несколько уравненнй реакцнй, показывающнх возможные направлення хнмического нспользовання бутана попутного нефтяного газа.

§ 20. Нефть. Нефтепродукты

Физические свойства и состав иефти. Нефть — масляиистая горючая жндкость обычно темного цвета со своеобразным запахом; она немного легче воды н в воде не растворяется.

Что нефть в основном смесь углеводородов, легко убедиться на опыте. Если нагревать ее в приборе, изображенном на рисунке 29, то можно заметить, что перегоняется она не при определенной температуре, что характерно для индивидуальных веществ, а в широком интервале температур. Сначала при умеренном нагревании перегоняются преимущественно вещества с небольшой молекулярной массой, обладающие более низкой температурой кипения, затем при более высокой температуре начинают перегоняться вещества с большей молекулярной массой.

Состав нефтей неодинаков. Но все они обычно содержат три вида углеводородов — парафины (преимущественно нормального строения), циклопарафины (нафтены) и ароматические, хотя соотношение этих углеводородов в нефтях различных месторождений бывает разное.

Например, нефть Мангышлака богата предельными углеводородами, нефть в районе Баку — циклопарафинами.

Помимо углеводородов, в меньших количествах в нефти содержатся органические соединения, в состав которых входят кислород, азот, сера и другие элементы. Имеются и высокомолекулярные соединения в виде смол и асфальтовых веществ. Всего нефть содержит сотни различных соединений.

Нефтепродукты и их применение. Так как нефть — смесь углеводородов различной молекулярной массы, имеющих разные температуры кипения, то перегонкой ее разделяют на отдельные фракции (дистилляты), из которых получают *бензин*, содержащий углеводороды C_5—C_{11}, кипящие в интервале от 40 до 200°C; *лигроин*, содержащий углеводороды C_8—C_{14} с температурой кипения от 150 до 250°C; *керосин*, включающий углеводороды C_{12}—C_{18} с температурой кипения от 180 до 300°C, и далее *газойль*. Это так называемые *светлые нефтепродукты*.

Бензин применяется в качестве горючего для автомашин и самолетов с поршневыми двигателями. Он используется также в качестве растворителя масел, каучука, для очистки тканей и т. д. Лигроин применяется как горючее для тракторов. Керосин — горючее для тракторов, реактивных самолетов и ракет. Газойль используется в качестве горючего для дизелей.

После отгонки из нефти светлых продуктов остается вязкая черная жидкость — *мазут*. Из мазута путем дополнительной перегонки получают смазочные масла: автотракторные, авиационные, дизельные и др.

Кроме переработки на смазочные масла, мазут подвергается химической переработке на бензин (см. далее), а также применяется в качестве жидкого топлива в котельных установках.

Из некоторых сортов нефти выделяют смесь твердых углеводородов — парафин; смешивая твердые и жидкие углеводороды, получают вазелин. Вспомните, какие применения парафина и вазелина вам уже известны.

Детонационная стойкость бензинов. Одной из важнейших характеристик всякого бензина как жидкого горючего является его детонационная стойкость.

Чтобы понять явление детонации, вспомним, как работает автомобильный двигатель внутреннего сгорания. В цилиндр двигателя засасывается смесь паров бензина с воздухом, смесь сжимается поршнем и поджигается посредством электрической искры. Образующиеся при сгорании углеводородов газы расширяются и совершают работу. Чем сильнее сжимается смесь паров бензина с воздухом, тем большую мощность развивает двигатель и тем относительно меньше он расходует горючего. Оказалось, однако, что не все сорта бензинов выдерживают сильное сжатие. Некоторые углеводороды при сжатии воспламеняются преждевременно и сгорают с чрезвычайно большой скоростью, в виде взрыва. От удара взрывной волны о поршень появляется резкий стук в цилиндре, происходит сильный износ деталей, мощность двигателя падает. Это взрывное сгорание бензина носит название детонации.

Наименьшей стойкостью к детонации обладают парафины нормального строения. Углеводороды разветвленные, а также непредельные и ароматические более устойчивы к детонации; они допускают более сильное сжатие горючей смеси и, следовательно, позволяют конструировать более мощные двигатели.

Для количественной характеристики детонационной стойкости бензинов выработана *октановая шкала.* Каждый углеводород и каждый сорт бензина характеризуется определенным октановым числом. Октановое число изооктана (2, 2, 4-триметилпентана), обладающего высокой детонационной стойкостью, принято за 100. Октановое число *н*-гептана, чрезвычайно легко детонирующего, принято за 0. Смеси гептана и изооктана имеют октановые числа, равные содержанию (в процентах) изооктана в них.

Пользуясь такой шкалой, определяют октановые числа бензинов. Если говорят, что бензин имеет октановое число 76, то это значит, что он допускает такое же сжатие в цилиндре без детонации, как смесь из 76% изооктана и 24% гептана.

Бензины, извлекаемые из нефти, имеют сравнительно низкие октановые числа, особенно если они богаты парафинами. Применяя специальные способы переработки, с которыми мы далее ознакомимся, получают бензины с более высокими октановыми числами.

5. Можно ли состав нефти выразить одной молекулярной формулой? Ответ поясните.
6. Укажите примерно температурные интервалы, в которых кипят: а) бензин, б) керосин, в) лигроин.
7. Что такое: а) детонация, б) октановое число?
8. Как строение углеводородов влияет на их детонационную стойкость?
9. Назовите важнейшие нефтепродукты и укажите области их применения.

Узнайте, какой марки бензин применяется на автомашинах вашего завода, колхоза, школы. Каково его октановое число?

§ 21. Переработка нефти

Ознакомимся теперь, как в промышленности получают нужные народному хозяйству нефтепродукты.

Природная нефть всегда содержит воду, минеральные соли и разного рода механические примеси. Поэтому, прежде чем поступить на переработку, природная нефть подвергается обезвоживанию, обессоливанию и ряду других предварительных операций.

Перегонка нефти. Способ получения нефтепродуктов путем отгонки из нефти одной фракции за другой, подобно тому как это осуществляется в лаборатории (рис. 29), для промышленных условий неприемлем. Он очень непроизводителен, требует больших затрат и не обеспечивает достаточно четкого распределения углеводородов по фракциям в соответствии с их молекулярной массой. Всех этих недостатков лишен способ перегонки нефти на непрерывно действующих трубчатых установках (рис. 30).

Установка состоит из основных аппаратов — трубчатой печи для нагревания нефти и ректификационной колонны, где нефть разделяется на фракции (дистилляты) — отдельные смеси углеводородов в соответствии с их температурами кипения — бензин, лигроин, керосин и т. д.

В трубчатой печи расположен в виде змеевика длинный трубопровод. Печь обогревается горящим мазутом или газом. По трубопроводу непрерывно подается нефть, в нем она нагревается до 320—350°C и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну.

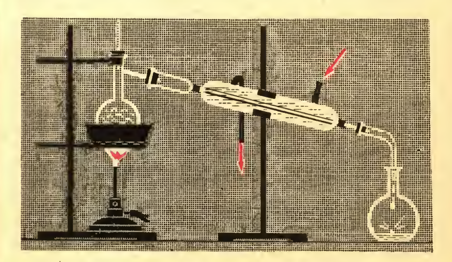


Рис. 29. Перегонка нефти в лаборатории.

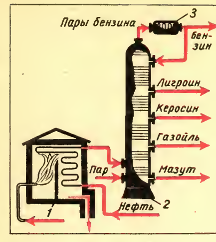


Рис. 30. Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти: *1* — трубчатая печь; *2* — ректификационная колонна; *3* — холодильник.

Ректификационная колонна — стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м. Она имеет внутри несколько десятков горизонтальных перегородок с отверстиями, так называемых тарелок. Пары нефти, поступая в колонну, поднимаются вверх и проходят через отверстия в тарелках. Постепенно охлаждаясь при своем движении вверх, они сжижаются на тех или иных тарелках в зависимости от температур кипения. Углеводороды менее летучие сжижаются уже на первых тарелках, образуя газойлевую фракцию, более летучие углеводороды собираются выше и образуют керосиновую фракцию, еще выше собирается лигроиновая фракция, наиболее летучие углеводороды выходят в виде паров из колонны и образуют бензин. Часть бензина подается обратно в колонну для орошения, что способствует охлаждению и конденсации поднимающихся паров.

Жидкая часть нефти, поступающей в колонну, стекает по тарелкам вниз, образуя мазут. Чтобы облегчить испарение летучих углеводородов, задерживающихся в мазуте, снизу навстречу стекающему мазуту подают перегретый пар.

Образующиеся фракции на определенных уровнях выводятся из колонны. Далее они подвергаются очистке от примесей при помощи серной кислоты, щелочи и другими способами. На нефтеперегонных установках часто не получают отдельно лигроин и керосин, а отбирают общую лигроино-керосиновую фракцию — фракцию реактивного топлива.

Мазут, остающийся в результате перегонки, представляет собой ценную смесь большого количества тяжелых углеводородов. Он, как было сказано, подвергается дополнительной перегонке с целью получения смазочных масел. Чтобы мазут в процессе перегонки можно было разделить на фракции, его, очевидно, необходимо нагреть не до 350°С, как было при перегонке нефти, когда он оставался жидким, а значительно выше. Но, оказывается, молекулы углеводородов, входящих в состав мазута, не выдерживают столь сильного нагревания и начинают разлагаться. Поэтому процесс ведут при пониженном давлении на так называемых вакуумных установках. В этих условиях углеводороды мазута переходят в парообразное состояние при более низкой температуре без разложения.

Вакуум-установка по внешнему виду напоминает установку для перегонки нефти. Сначала мазут нагревается в трубчатой печи, затем он поступает в ректификационную колонну. В результате процессов, подобных рассмотренным выше, пары мазута разделяются в колонне на фракции, дающие после очистки те или иные смазочные масла. Со дна колонны отводится неперегоняющаяся часть мазута — *гудрон*.

Установки для перегонки нефти и мазута обычно строят совместно, как атмосферно-вакуумные установки. На атмосферной части производят перегонку нефти, на вакуумной — перегонку мазута (рис. 31).

Крекинг нефтепродуктов. Получаемое при перегонке нефти количество бензина не может удовлетворить все возрастающий спрос на него. Перед нефтеперерабатывающей промышленностью встала серьезная задача — найти дополнительные источники получения бензина. Откуда же может быть получен бензин, если все легкокипящие углеводороды нефти уже извлечены из нее при перегонке?

Вспомним, что мазут нельзя перегонять при атмосферном давлении, так как молекулы его при высокой температуре начинают разлагаться. В этом явлении и лежит источник дополнительного получения бензина. Если крупные молекулы углеводородов при сильном нагревании разлагаются на более мелкие, значит, таким путем могут быть получены молекулы, отвечающие бензиновой фракции. Ознакомимся с этим явлением на опыте.

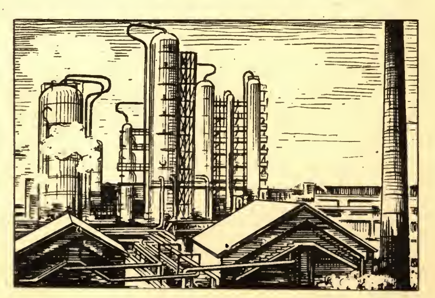


Рис. 31. Общий вид атмосферно-вакуумной установки. На переднем плане — трубчатая печь.

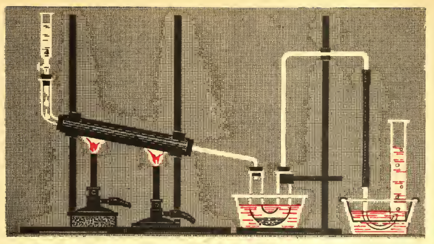


Рис. 32. Крекииг керосина в лаборатории.

В нагреваемую на сильном пламени железную трубку будем впускать из воронки по каплям кероснн нлн смазочное масло (рнс. 32). Мы заметнм, что вскоре в U-образной трубке будет собнраться жндкость, а в цнлиндре над водой — газ. Это признак того, что в трубке ндет хнмическая реакцня. Такой вывод может быть подтвержден н нспытаннем полученных продуктов. И жндкость н газ обесцвечивают бромную воду, тогда как исходный продукт, еслн он был достаточно очищен, не обесцвечнвает ее.

Результаты опыта объясняются тем, что прн нагревании пронзошел распад углеводородов, например:

$$C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$$

гексадекан октан октен

Образовалась смесь предельных и непредельных углеводородов меньшей молекулярной массы, соответствующая бензнну.

Получнвшиеся вещества частнчно могут разлагаться далее, напрнмер:

$$C_8H_{18} \longrightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_6 + CH_4$$

Подобные реакцни приводят к образованню газообразных веществ, которые мы также обнаружнли в опыте.

Разложение углеводородов под действием высокой температуры идет через образование свободиых радикалов. Рассмотрим этот процесс на примере пеитаиа. Под влияиием сильного иагреваиия химические связи в молекуле становятся

менее прочными, какая-то из них разрывается с образованием свободных радикалов:

$$CH_3-CH_2-CH_2 \vdots CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_2-CH_3$$

Частицы с неспаренными электронами, как мы знаем, недолговечны, они должны стабилизироваться. Это может происходить по-разному. Например, в одних из них установится двойная связь в результате отщепления атома водорода от соседнего атома углерода:

$$\underset{H}{CH_2}-CH_2^{\cdot} \longrightarrow CH_2=CH_2 + H^{\cdot},$$

а в других, наоборот, произойдет присоединение атома водорода к свободному радикалу:

$$CH_3-CH_2-CH_2^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$$

Процесс разложения углеводородов нефти на более летучие вещества называется *крекингом* (слово «крекинг» означает «расщепление»). Крекинг дает возможность значительно повысить выход бензина из нефти.

Промышленный крекинг-процесс был изобретен русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г. Практическое применение в России он получил лишь после Великой Октябрьской социалистической революции.

Существуют два основных вида крекинга — термический, когда расщепление углеводородов производится при высокой температуре, и каталитический, идущий с применением катализаторов.

Термический крекинг осуществляют в промышленности, пропуская нефтепродукты, например мазут, через трубчатую печь, где он нагревается примерно до 470—550°С под давлением в несколько мегапаскалей (чтобы углеводороды оставались по возможности в жидком состоянии). При этих условиях происходит крекинг углеводородов — идут реакции, подобные приведенным выше. Чтобы разделить образующуюся смесь жидких и газообразных веществ, продукты крекинга направляют в ректификационную колонну.

Бензин термического крекинга существенно отличается от бензина прямой перегонки тем, что содержит непредельные углеводороды. Поскольку они имеют более высокие октановые числа, чем предельные, крекинг-бензин обладает боль-

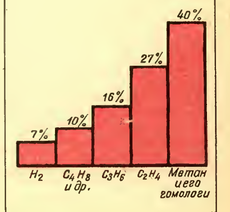


Рис. 33. Примерный состав газов одного из видов термического крекинга.

шей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки. Однако такой бензин менее стоек при хранении, так как непредельные углеводороды вследствие окисления и полимеризации со временем осмоляются. Эти смолообразные продукты засоряют бензопроводы, образуют нагар на стенках цилиндров, клапанах и других частях двигателя. Чтобы сделать крекинг-бензин более стойким при хранении, добавляют вещества — антиокислители, препятствующие его осмолению. Газы термического крекинга богаты непредельными углеводородами (рис. 33).

Чем выше температура крекинга, тем сильнее дробятся молекулы, тем больше образуется газов, богатых непредельными соединениями. Поэтому иногда высокотемпературный крекинг нефтепродуктов (его называют *пиролизом*) осуществляют специально для получения газообразных непредельных углеводородов. Процесс в таком случае ведут при температуре 650—750°C. Наряду с газами при таком крекинге образуются жидкие ароматические соединения, которые также представляют большую ценность.

Каталитический крекинг проводят в присутствии природных или синтетических алюмосиликатов. Применение катализатора позволяет вести процесс при несколько более низкой температуре (450—500°C), с большей скоростью и получать бензин более высокого качества.

В условиях каталитического крекинга наряду с реакциями расщепления идут реакции изомеризации, т. е. превращения углеводородов нормального строения в углеводороды разветвленные, непредельных углеводородов здесь образуется меньше, чем при термическом крекинге. Это влияет на качество образующегося бензина, так как наличие разветвленных углеводородов сильно повышает его октановое число, а уменьшение количества непредельных соединений делает бензин более устойчивым при хранении.

Техническое осуществление каталитического крекинга было делом очень сложным. Катализатор в процессе крекинга быстро покрывался нелетучими продуктами разложения углеводородов, как говорят, закоксовывался и уже через несколько минут терял свою активность. Приходилось прекращать крекинг и восстанавливать активность катализатора путем выжигания отложившегося кокса.

Крекинг-процесс, казалось, не имел перспектив для своего развития. Но тут на помощь пришло инженерное искусство. Были сконструированы установки, работающие по принципу циркуляции катализатора (из реактора катализатор непрерывно поступает в регенератор, где восстанавливает свою активность, после чего также непрерывно вновь поступает в реактор). Кроме того, был осуществлен способ ведения процесса в «кипящем слое» (известный вам по производству серной кислоты). Вот как устроены и работают установки этого типа (рис. 34).

Поступающее из трубчатой печи сырье (газойль) смешива-

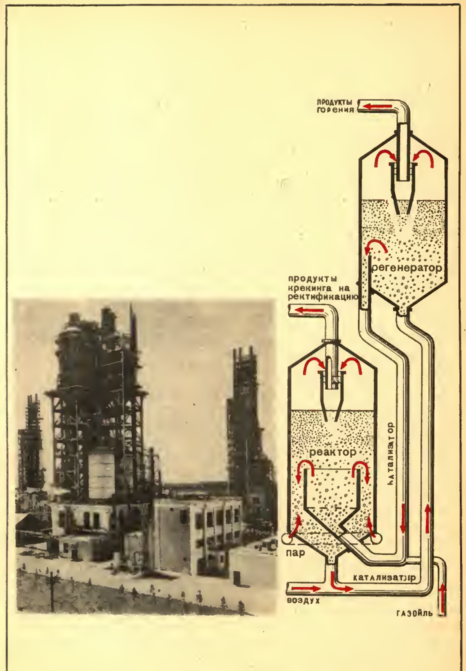


Рис. 34. Установка каталитического крекинга в «кипящем слое».

ется с нагретым пылевидным катализатором, испаряется и по трубопроводу непрерывно поступает в реактор. Так как емкость реактора велика, скорость потока в нем резко уменьшается и частицы катализатора образуют неплотный слой, в котором они интенсивно перемешиваются, как в кипящей жидкости. Здесь и происходит основной процесс крекинга.

Продукты крекинга поднимаются в верхнюю часть реактора, проходят через очистители, где освобождаются от увлеченных частичек катализатора, и поступают далее на ректификацию.

Катализатор, покрывающийся в процессе крекинга продуктами разложения, непрерывно удаляется из реактора, он подхватывается потоком воздуха и выносится им в регенератор.

В регенераторе снова по принципу кипящего слоя происходит выжигание примесей с катализатора. Затем он вновь поступает в реактор, смешиваясь по пути с потоком сырья.

Кроме каталитического крекинга, очень важным промышленным каталитическим процессом является *ароматизация углеводородов* — превращение парафинов и циклопарафинов в ароматические углеводороды. Вспомните для примера, как могут быть превращены в бензол гексан и циклогексан.

Процессы ароматизации происходят при *риформинге* (облагораживании) бензинов — нагревании их в присутствии платинового катализатора. Вследствие образования при этом ароматических углеводородов значительно возрастает октановое число горючего.

Каталитические методы переработки нефтепродуктов развиваются сейчас быстрыми темпами.

Путем химической переработки углеводородов нефти и газа в настоящее время получают многочисленные органические вещества, нужные народному хозяйству. Этим занята специальная отрасль производства — нефтехимическая промышленность. С процессами нефтехимии мы часто будем встречаться далее, при изучении способов получения органических веществ.

10. Какие физические явления лежат в основе разделения нефти на фракции?

11. В чем сходство и в чем различие между крекинг-процессом и перегонкой нефти?

12. Составьте уравнения некоторых реакций, протекающих при крекинге углеводорода $C_{12}H_{26}$.

13. При каких условиях осуществляется: а) термический крекинг, б) каталитический крекинг?

14. Чем существенно различается состав газов термического и каталитического крекинга?

15. В чем состоят особенности высокотемпературного крекинга (пиролиза)? Для чего он предназначается?

16. Сравните по составу и детонационной стойкости бензин прямой перегонки и крекинг-бензин. Как практически различить эти два сорта бензина?

17. Какие общие с другими производствами научные принципы вы

можете указать в работе установки каталитического крекинга нефтепродуктов?

18. Что такое ароматизация углеводородов? С какой целью она осуществляется?

§ 22. Коксохимическое производство

Важным источником промышленного получения ароматических углеводородов наряду с переработкой нефти является коксование каменного угля.

Процесс коксования можно провести в лаборатории (рис. 35). Если каменный уголь сильно нагревать в железной трубке без доступа воздуха, то через некоторое время можно будет наблюдать выделение газов и паров. В U-образной трубке конденсируются смола, имеющая неприятный запах, и над ней вода, содержащая аммиак. Проходящие далее газы собираются в сосуде над водой. В железной трубке после опыта остается кокс. Собранный газ хорошо горит, его называют коксовым газом.

Таким образом, при нагревании каменного угля без доступа воздуха образуются четыре основных продукта: *кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода, коксовый газ.*

Коксохимическое производство в основе своей имеет много общего с лабораторным опытом коксования угля, оно как бы воспроизводит его в крупных масштабах.

Промышленная коксовая печь (рис. 36) состоит из длинной узкой камеры, в которую сверху через отверстия загружается каменный уголь, и отопительных простенков, в каналах которых сжигается газообразное топливо (коксовый или доменный газ). Несколько десятков таких камер образуют батарею коксовых

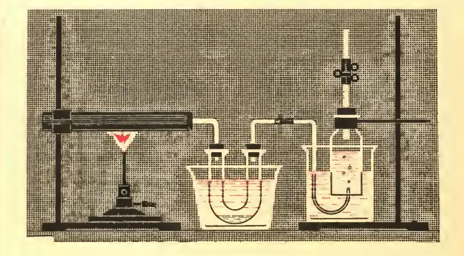


Рис. 35. Коксование каменного угля в лаборатории.

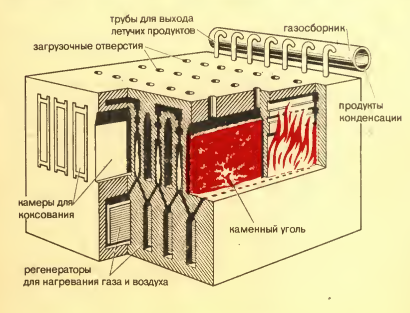


Рис. 36. Батарея коксовых печей.

печей. Для достижения высокой температуры горения газ и воздух предварительно нагреваются в регенераторах, расположенных под камерами, подобно тому как это осуществляется в мартеновском способе производства стали.

При нагревании до 1000°С сложные органические вещества, входящие в состав каменного угля, претерпевают химические превращения, в результате которых образуются кокс и летучие продукты.

Процесс коксования длится около 14 ч. После того как он закончится, образовавшийся кокс — «коксовый пирог» — выгружается из камеры в вагон и затем гасится водой или инертным газом; в камеру загружается новая порция угля, и процесс коксования начинается снова.

После остывания кокс сортируют и направляют на металлургические заводы для доменных печей.

Летучие продукты выводятся через отверстия вверху камер и поступают в общий газосборник, где из них, как в нашем опыте, конденсируются смола и аммиачная вода.

Из несконденсировавшегося газа извлекают аммиак и легкие ароматические углеводороды (главным образом бензол). С целью извлечения аммиака газ пропускают через раствор серной кислоты; образующийся сульфат аммония используется в качестве азотного удобрения.

Ароматические углеводороды выделяют путем поглощения их растворителем и последующей отгонки из образующегося раствора.

Из каменноугольной смолы путем фракционирования получают гомологи бензола, фенол (карболовую кислоту), нафталин и многие другие вещества.

Коксовый газ после очистки применяется в качестве топлива в промышленности (в стекловаренных, мартеновских печах), так как содержит много горючих веществ (рис. 37). Он используется и как химическое сырье. Например, из коксового газа выделяют водород для различных синтезов.

На коксохимических заводах процесс коксования угля в камерах осуществляется периодически. Как и всякий периодический процесс, он имеет недостатки. Основные из них вы можете подметить сами.

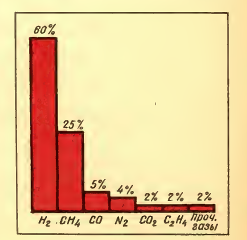


Рис. 37. Примерный состав коксового газа.

Ученые и технологи работают сейчас над созданием непрерывного процесса коксования каменного угля.

19. Зная состав коксового газа (рис. 37), укажите, для получения каких органических веществ, по вашему мнению, он может быть использован.

20. Почему при периодической работе камер переработку газа на коксохимическом заводе оказывается возможным осуществлять по непрерывному методу?

21. Аммиак содержится в аммиачной воде как в растворенном состоянии, так и в виде солей. Какой способ вы предложили бы для возможно более полного извлечения аммиака из аммиачной воды?

22. Почему камеры коксовых печей делают узкими, а не широкими, ведь в последнем случае можно было бы загружать в них большее количество каменного угля?

23. Какие общие научные принципы можно отметить в коксохимическом производстве?

24. Охарактеризуйте все известные вам промышленные способы получения ароматических углеводородов.

25. Обобщите известные вам сведения о составе и возможном использовании: а) природного газа, б) попутного нефтяного газа, в) газов термического и каталитического крекинга, г) газов пиролиза, д) коксового газа.

6. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

До сих пор мы изучали органические вещества, образованные двумя элементами — углеродом и водородом. Известно много веществ, в состав которых наряду с этими элементами входит кислород. Из них рассмотрим прежде всего класс спиртов.

§ 23. Строение предельных одноатомных спиртов

Строение этилового спирта. Выясним особенности строения соединений этого класса на примере известного их представителя — этилового спирта.

Этиловый спирт C_2H_6O — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, легче воды (плотность его 0,8 г/см^3), кипит при температуре 78,3°C, хорошо растворяется в воде и сам является растворителем многих неорганических и органических веществ.

Зная молекулярную формулу спирта и валентность элементов, попытаемся изобразить его строение. Мы сможем написать две структурные формулы:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & & & H & & \\ & & | & & & & | & & \\ H & - & C & - & O & - & C & - & H \\ & & | & & & & | & & \\ & & H & & & & H & & \end{array} \quad (1) \qquad \begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & & & \\ & & | & & | & & & & \\ H & - & C & - & C & - & O & - & H \\ & & | & & | & & & & \\ & & H & & H & & & & \end{array} \quad (2)$$

Которая же из этих двух формул отвечает строению молекулы этилового спирта?

Сопоставляя формулы, мы замечаем, что если справедлива первая из них, то в молекуле спирта все атомы водорода соединены с атомами углерода, и можно предполагать, что они одинаковы по свойствам. Если же истинна вторая формула, то один атом водорода в молекуле соединен с атомом углерода через кислород, и он, по-видимому, будет отличаться от других водородных атомов. Оказывается, можно проверить опытом, одинаковы или различны по свойствам атомы водорода в спирте.

Поместим в пробирку со спиртом (не содержащим воды) кусочек натрия. Мы заметим, что тотчас начинается реакция, сопровождающаяся выделением газа. Нетрудно установить, что это

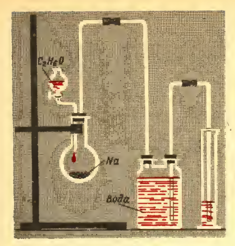


Рис. 38. Количественный опыт получения водорода из этилового спирта.

водород. При помощи другого, более сложного опыта можно определить, сколько атомов водорода выделяется при реакции из каждой молекулы спирта. В колбу с мелкими кусочками натрия (рис. 38) приливается по каплям из воронки определенное количество спирта, например 0,1 моль (4,6 г). Выделяющийся из спирта водород вытесняет воду из двугорлой склянки в цилиндр. Объем вытесненной воды в цилиндре соответствует объему выделившегося водорода.

Опыт показывает, что из 0,1 моль спирта удается получить (в пересчете на нормальные условия) около 1,12 л водорода. Это означает, что из моля спирта натрий вытесняет 11,2 л, т. е. полмоля водорода. Иначе говоря, из каждой молекулы спирта натрием вытесняется только один атом водорода. Формула (1) не дает объяснения такому факту. Согласно этой формуле все атомы водорода равноценны. Наоборот, формула (2) отражает наличие одного атома, находящегося в особом положении: он соединен с атомом углерода через кислород; можно заключить, что именно этот атом водорода связан менее прочно, он более подвижен и вытесняется натрием. Следовательно, вторая из приведенных формул и будет структурной формулой этилового спирта.

Чтобы подчеркнуть, что в молекуле спирта содержится гидроксильная группа (гидроксогруппа) — OH, соединенная с углеводородным радикалом, молекулярную формулу этилового спирта часто пишут так:

$$CH_3—CH_2—OH \text{ или } C_2H_5OH$$

Возникает вопрос, почему же в молекуле спирта атом водорода, соединенный с углеводородным радикалом через кислород, обладает особыми свойствами. Очевидно, здесь мы снова встречаемся с влиянием атомов друг на друга. Чтобы понять сущность этого влияния, обратимся к электронному строению молекулы.

Характер связей C—C и C—H нам уже хорошо известен — это ковалентные σ-связи. Атом кислорода образует с атомом водорода и с углеводородным радикалом такие же связи, при этом его внешний электронный слой дополняется до октета. Формулу спирта в таком случае можно изобразить следующим образом:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & H & & H & & \\
H & : & \ddot{C} & : & \ddot{C} & : & \ddot{O}:H \\
 & & \underset{..}{H} & & \underset{..}{H} & &
\end{array}
$$

Однако распределение электронной плотности в молекуле спирта не такое равномерное, как в углеводородах. Связь O—H полярная, так как наибольшая электронная плотность ее оказывается смещенной к атому кислорода, как элемента более электроотрицательного. Атом водорода оказывается как бы более свободным от электронов, менее связанным с молекулой и поэтому может сравнительно легко вытесняться натрием. Смещение электронной плотности можно показать в формуле следующим образом:

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & H & & H & & & & \\
 & & | & & | & & \delta- & & \delta+ \\
H & — & C & — & C & — & O & \leftarrow & H \\
 & & | & & | & & & & \\
 & & H & & H & & & &
\end{array}
$$

О пространственном расположении атомов в молекуле спирта дают представление модели, изображенные на рисунке 39.

Как видим, атом кислорода образует ковалентные связи с другими атомами под некоторым углом друг к другу, а не по прямой линии. Это происходит потому, что в наружном электронном слое его наряду с двумя спаренными *s*-электронами и двумя спаренными *p*-электронами имеются два неспаренных *p*-электрона. Оси этих электронных облаков взаимно перпендикулярны. В направлении их и образуются ковалентные связи атома кислорода с другими атомами (фактически вследствие гибридизации и действия других факторов валентный угол несколько отклоняется от прямого).

Вспомните, что и молекула воды имеет подобное пространственное строение.

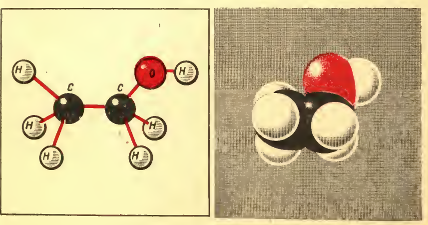


Рис. 39. Модели молекул этилового спирта.

Гомологический ряд спиртов. Этиловый спирт — один из членов гомологического ряда. Другие спирты ряда имеют аналогичное химическое и электронное строение. Первый член ряда здесь

метиловый спирт: $$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H-C-O-H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$ Ближайший следующий гомолог

этилового спирта — пропиловый спирт:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \\ & & | & & | & & | & & \\ \mathrm{H} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{O-H} \\ & & | & & | & & | & & \\ & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \end{array}$$

Сведения о гомологическом ряде спиртов приведены в таблице 3.

Таблица 3. **Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов**

Название спирта	Формула	Температура кипения (в °C)
Метиловый (метанол)	CH_3OH	64,7
Этиловый (этанол)	C_2H_5OH	78,3
Пропиловый (пропанол-1)	C_3H_7OH	97,2
Бутиловый (бутанол-1)	C_4H_9OH	117,7
Амиловый (пентанол-1)	$C_5H_{11}OH$	137,8
Гексиловый (гексанол-1)	$C_6H_{13}OH$	157,2
Гептиловый (гептанол-1)	$C_7H_{15}OH$	176,3
и т. д.		

Убедитесь, что в этом ряду соблюдается гомологическая разность состава молекул на группу атомов CH_2.

В молекулах спиртов может содержаться не одна, а две и больше гидроксильных групп.

Как мы уже видели на примере реакции с натрием и убедимся еще далее, наличие гидроксильных групп в молекулах обусловливает характерные химические свойства спиртов, т. е. их химическую функцию. Такие группы атомов называются *функциональными группами.*

● ***Спиртами*** **называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.**

Они могут рассматриваться поэтому как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы. Спирты приведенного выше ряда можно считать производными предельных углеводородов, в молекулах которых один атом водорода замещен на гидроксильную группу. Это гомологический ряд *предельных одноатомных спиртов.* Общая формула веществ этого ряда

$C_nH_{2n+1}OH$, или R—OH. Обратимся сначала к изучению одноатомных спиртов.

Согласно систематической номенклатуре названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса **-ол**; цифрой указывают атом углерода, при котором находится гидроксильная группа (см. таблицу 3). Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца, к которому ближе функциональная группа.

Изомерия спиртов обусловливается как изомерией углеродного скелета, так и положением гидроксильной группы. Рассмотрим ее на примере бутиловых спиртов.

В зависимости от строения углеродного скелета изомерами будут два спирта — производные бутана и изобутана:

$$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-OH$$

Бутанол-1, или
н-бутиловый спирт

$$CH_3-\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H}-CH_2-OH$$

2-Метилпропанол-1, или
изобутиловый спирт

В зависимости от положения гидроксильной группы при том и другом углеродном скелете возможны еще два изомерных спирта:

$$\overset{1}{C}H_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{2}{C}H}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$$

Бутанол-2

$$H_3\overset{1}{C}-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{2|}}{C}}-\overset{3}{C}H_3$$

2-Метилпропанол-2

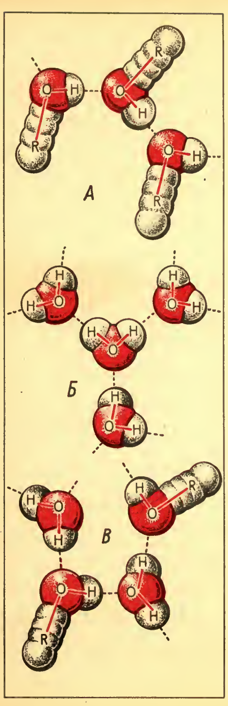
Водородная связь между молекулами. Вы, несомненно, обратили внимание, что в отличие от ранее рассматривавшихся предельных и непредельных углеводородов в данном гомологическом ряду нет газообразных веществ, уже первый член ряда — метиловый спирт — жидкость.

Как можно объяснить такое повышение температур кипения веществ?

Может быть, тем, что при вступлении атома кислорода в молекулу сильно возрастает молекулярная масса вещества? Но у метилового спирта молекулярная масса — 32, у пропана — 44, однако метиловый спирт — жидкость, а пропан — газ. У хлорметана CH_3Cl молекулярная масса — 50,5, однако и он представляет собой газообразное вещество.

Тогда что же удерживает молекулы метилового спирта, сами по себе довольно легкие, в жидком состоянии?

В молекулах спирта, как мы видели, углеводородный радикал и атом водорода находятся с атомом кислорода не на одной прямой, а под некоторым углом друг к другу. У атома кислорода имеются еще свободные электронные пары. Поэтому он может



взаимодействовать с атомом водорода другой молекулы, имеющим некоторый положительный заряд в результате смещения электронов к атому кислорода (рис. 40). Это взаимодействие носит название водородной связи и обозначается в формулах точками:

$$\begin{array}{ccccc} \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O} & \cdots & \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O} & \cdots & \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O} \\ \quad\ | & & \quad\ | & & \quad\ | \\ \quad CH_3 & & \quad CH_3 & & \quad CH_3 \end{array}$$

Прочность водородной связи значительно меньше обычной ковалентной связи (примерно в 10 раз).

За счет водородных связей молекулы спирта оказываются ассоциированными, как бы прилипшими друг к другу. Поэтому бывает необходимо затратить дополнительную энергию на разрыв этих связей, чтобы молекулы стали свободными и вещество приобрело летучесть. Это и является причиной более высокой температуры кипения спиртов по сравнению с соответствующими углеводородами.

Образованием водородных связей между молекулами спирта и воды объясняется растворимость спиртов в отличие от углеводородов, которые не дают с водой водородных связей и поэтому не растворяются в ней (в углеводородах связи C—H

Рис. 40. Образование водородных связей между молекулами:
А — спирта; *Б* — воды; *В* — воды и спирта.

очень мало поляризованы и положительный заряд на атомах водорода недостаточен для образования таких связей).

Но растворимость спиртов в воде разная (вспомним, что члены гомологических рядов при сходстве свойств имеют и индивидуальные различия).

Если к равным объемам воды в стаканчиках мы прильем по одинаковому количеству (например, по 5 мл) метилового, этилового, пропилового, бутилового и амилового спиртов и перемешаем жидкости, то заметим, что первые три спирта растворяются полностью, бутиловый и особенно амиловый спирты растворяются в меньшей степени. Понижение растворимости можно объяснить тем, что, чем больше углеводородный радикал в молекуле спирта, тем труднее гидроксильной группе удержать такую молекулу в растворе за счет образования водородных связей (углеводороды в воде нерастворимы).

? 1. Составьте структурные формулы всех изомерных спиртов, отвечающих формуле $C_5H_{11}OH$.

▲ 2. Составьте структурные формулы следующих спиртов: а) 2-метилбутанол-1, б) 3,3-диметилпентанол-2.

3. Температуры кипения спиртов возрастают с увеличением числа атомов углерода в молекуле и понижаются при разветвлении углеродного скелета. Объясните эти закономерности.

4. Объясните, почему с повышением молекулярной массы одноатомных спиртов растворимость их в воде понижается.

§ 24. Химические свойства и применение предельных одноатомных спиртов

Химические свойства. Как вещества, богатые содержанием углерода и водорода, спирты горят при поджигании, выделяя теплоту, например:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 1374 \text{ кДж}$$

Однако при горении у них наблюдаются и различия.

Нальем по 1 мл различных спиртов в фарфоровые чашки и подожжем жидкости. Мы заметим, что спирты — первые члены ряда — легко воспламеняются и горят синеватым, почти несветящимся пламенем, спирты большей молекулярной массы горят светящимся пламенем и после сгорания их в чашках остается черный налет. Дайте объяснение этим явлениям.

Из свойств, обусловленных наличием функциональной группы OH, мы уже знаем о взаимодействии этилового спирта с натрием:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2$$

Продукт замещения водорода в этиловом спирте называется *этилатом натрия*, он может быть выделен после реакции в твердом виде. Так же реагируют со щелочными металлами другие растворимые спирты, образуя соответствующие *алкоголяты*. Сос-

тавьте для примера уравнение реакции образования пропилата натрия.

Взаимодействие спиртов с металлами идет с ионным расщеплением полярной связи О—Н и может быть выражено следующим образом:

$$2C_2H_5-\overset{\delta-}{\ddot{O}}\vdots\overset{\delta+}{H} + 2Na \xrightarrow{2\bar{e}} H_2 + 2Na^+ + 2[C_2H_5\ddot{O}:]^-$$

Мы можем сказать, что в подобных реакциях у спиртов проявляются кислотные свойства отщеплять водород в виде протона. Однако к классу кислот спирты не причисляют, так как степень диссоциации их крайне незначительна, даже меньше, чем у воды, их растворы не изменяют окраски индикаторов.

Понижение степени диссоциации спиртов по сравнению с водой можно объяснить влиянием углеводородного радикала: смещение радикалом электронной плотности связи С—О в сторону атома кислорода ведет к увеличению на последнем частичного отрицательного заряда, вследствие чего он прочнее удерживает атом водорода, и отщепление его в виде протона затрудняется.

Степень диссоциации спиртов можно повысить, если в молекулу ввести заместитель, притягивающий к себе электроны химической связи. Так, степень диссоциации 2-хлорэтанола $ClCH_2—CH_2OH$ возрастает в несколько раз по сравнению с этанолом (этиловым спиртом). Это можно объяснить следующим образом:

$$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow O \leftarrow H$$

Атом хлора смещает к себе электронную плотность связи Cl—C, а атом углерода, приобретая вследствие этого частичный

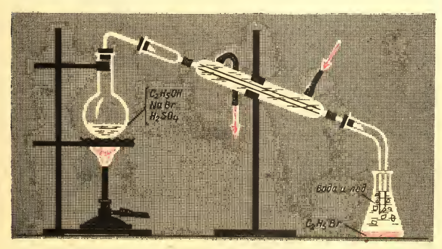


Рис. 41. Получение бромэтана из этилового спирта.

положительный заряд, чтобы компенсировать его, смещает в свою сторону электронную плотность связи С—С. По этой же причине электронная плотность связи С—О несколько смещается к атому углерода, а связи О—Н от атома водорода к кислороду. Возможность отщепления водорода в виде протона от этого возрастает, вследствие чего степень диссоциации вещества повышается.

У спиртов может вступать в химические реакции не только гидроксильный атом водорода, но и вся гидроксильная группа. Если в колбе с присоединенным к ней холодильником (рис. 41) нагревать этиловый спирт с галогеноводородной кислотой, например бромоводородной (для образования бромоводорода берут смесь бромида калия или бромида натрия с серной кислотой), то через некоторое время можно заметить, что в приемнике под слоем воды собирается тяжелая жидкость — бромэтан:

$$C_2H_5\boxed{OH + H}Br \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

Эта реакция тоже идет с ионным расщеплением ковалентной связи С—О, ее можно записать так:

$$\overset{\delta+}{C_2H_5} \,\Big\{\, :\overset{\delta-}{OH} + \overset{\delta+}{H} \,\Big\}\, :\overset{\delta-}{Br} \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

Она напоминает нам реакции оснований. Аналогично из метилового спирта образуется бромметан:

$$CH_3\boxed{OH + H}Br \longrightarrow CH_3Br + H_2O$$

При нагревании с концентрированной серной кислотой в качестве катализатора спирты легко дегидратируются, т. е. отщепляют воду. Из этилового спирта при этом образуется этилен:

$$H{-}\underset{\boxed{H}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}{-}\underset{\boxed{OH}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}{-}H \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Дегидратация последующих гомологов приводит к получению других непредельных углеводородов:

$$H{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\underset{\boxed{H}}{\overset{H}{C}}{-}\underset{\boxed{OH}}{\overset{H}{C}}{-}H \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

Пропилен

При несколько иных условиях дегидратация спиртов может происходить с отщеплением молекулы воды не от каждой молеку-

лы спирта, а от двух молекул. Так, при более слабом нагревании этилового спирта с серной кислотой (не выше 140°C и при избытке спирта) образуется диэтиловый эфир:

$$C_2H_5OH + HOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

Диэтиловый эфир — летучая, легко воспламеняющаяся жидкость, применяется в качестве растворителя и в медицине для наркоза. Он относится к классу *простых эфиров* — органических веществ, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, соединенных посредством атома кислорода. Общая формула простых эфиров R—O—R.

Другие простые эфиры получаются межмолекулярной дегидратацией гомологов этилового спирта:

$$CH_3OH + HOCH_3 \rightarrow CH_3-O-CH_3 + H_2O$$

Если для подобной реакции берутся разные спирты, то получаются эфиры несимметричного строения:

$$CH_3OH + HOC_2H_5 \rightarrow CH_3-O-C_2H_5 + H_2O$$

Кроме того, здесь возможно образование еще других эфиров. Назовите их и составьте уравнения реакций.

С диметиловым эфиром мы встречались, когда выясняли строение этилового спирта. Из двух возможных структур, отвечающих формуле C_2H_6O, мы выбрали одну, позволяющую понять свойства спирта. Другая, не принятая нами формула, хотя она также отвечает правилам валентности, выражает строение диметилового эфира. Имея одну и ту же молекулярную формулу, эти вещества, следовательно, являются изомерами, хотя и принадлежат к разным классам органических соединений. Можно сказать, таким образом, что предельным одноатомным спиртам изомерны простые эфиры с тем же числом атомов углерода в молекуле. Какой, по-вашему, эфир будет изомерен пропанолу?

Обращение со спиртами требует большой осторожности. Метиловый спирт — сильный яд. Отравление даже небольшим количеством его приводит к потере зрения и смертельному исходу.

Этиловый спирт — наркотик; при приеме внутрь он быстро всасывается в кровь и возбуждающе действует на организм. Длительное воздействие этилового спирта вызывает тяжелые органические заболевания нервной системы, пищеварительного тракта, сердечно-сосудистой системы и вследствие отравления организма может привести к смертельному исходу. Чтобы спирт, применяемый в качестве горючего, не был пригоден для питья, к нему добавляют ядовитые, дурно пахнущие и красящие вещества. Такой спирт известен под названием денатурата.

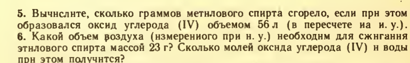
Применение спиртов. Во многих производствах спирты применяются в качестве растворителей. В химической промышленности они используются для разнообразных синтезов.

Метиловый спирт в больших количествах идет на получение формальдегида, используемого в производстве пластмасс и неко-

торых других органических веществ. В настоящее время разрабатывается много новых технологических процессов на основе использования метилового спирта как исходного продукта, поэтому значение его в промышленном производстве нужных народному хозяйству веществ и материалов будет все более возрастать.

В настоящее время наиболее широко используется этиловый спирт. Большое количество его идет на производство бутадиена, необходимого для синтеза каучука.

Получение бутадиена основано на реакциях дегидрирования и дегидратации спирта. Эти реакции идут одновременно при пропускании паров спирта над смесью соответствующих катализаторов:



Окислением спирта получают пищевую уксусную кислоту. Путем дегидратации его готовят диэтиловый (медицинский) эфир, взаимодействием с хлороводородом получают хлорэтан, используемый для местной анестезии. Спирт применяется при изготовлении многих лекарств. В парфюмерии он идет на изготовление духов и одеколонов. Высокая теплота сгорания и детонационная стойкость спирта обусловливают применение его в некоторых странах в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания (в смеси с бензолом).

5. Вычислите, сколько граммов метилового спирта сгорело, если при этом образовался оксид углерода (IV) объемом 56 л (в пересчете на н. у.).

6. Какой объем воздуха (измеренного при н. у.) необходим для сжигания этилового спирта массой 23 г? Сколько молей оксида углерода (IV) и воды при этом получится?

7. Как объяснить проявление спиртами кислотных свойств?

8. Какой максимальный объем водорода (усл. норм.) может быть вытеснен натрием из 230 г этилового спирта?

9. Назовите металл, с которым спирты, по вашему мнению, будут реагировать энергичнее, чем с натрием. Составьте уравнение реакции в ионном виде.

10. Степень диссоциации 2,2-дихлорэтанола $Cl_2CH—CH_2OH$ выше, чем 2-хлорэтанола $ClCH_2—CH_2OH$. Объясните почему.

11. При пропускании хлороводорода через метиловый спирт образуется галогенопроизводное метана. Составьте уравнение реакции и назовите это вещество.

12. Как получить хлорэтан, исходя из этилового спирта? Как еще можно получить это вещество? Приведите уравнения реакций.

13. Составьте с обозначением ионного механизма уравнение реакций образования: а) 1-бромпропана, исходя из соответствующего спирта, б) метилата натрия.

14. При нагревании смеси этилового и пропилового спиртов с концентрированной серной кислотой образуется смешанный этилпропиловый эфир. Составьте уравнение этой реакции. Какие еще эфиры в данном случае могут образоваться?

15. Посредством каких реакций пропанол-1 можно превратить в пропанол-2?

§ 25. Спирты как производные углеводородов. Промышленный синтез этанола

Генетическая связь между спиртами и углеводородами. Выше мы видели, что спирты могут рассматриваться как гидроксильные производные углеводородов. Они могут рассматриваться также как частично окисленные углеводороды, так как, кроме углерода и водорода, содержат еще кислород.

Непосредственно заменить атом водорода на гидроксильную группу или внедрить атом кислорода в молекулу углеводорода довольно трудно. Проще это осуществить через галогенопроизводные.

Например, чтобы получить этиловый спирт из этана, можно сначала получить бромэтан:

$$C_2H_6 + Br_2 \rightarrow C_2H_5Br + HBr,$$

а затем бромэтан превратить в спирт нагреванием с водой в присутствии щелочи:

$$C_2H_5Br + HOH \rightleftarrows C_2H_5OH + HBr$$

Щелочь при этом нужна, чтобы нейтрализовать бромоводород и устранить возможность реакции его со спиртом, т. е. сместить химическое равновесие в сторону образования нужного продукта.

Подобным же образом метиловый спирт может быть получен из метана:

$$CH_4 \rightarrow CH_3Br \rightarrow CH_3OH$$

Промышленного значения такой способ получения спиртов не имеет, им пользуются лишь в лабораториях. Но он важен в теоретическом отношении, так как показывает генетическую связь между предельными углеводородами, галогенопроизводными углеводородов и спиртами.

Спирты связаны генетически и с непредельными углеводородами. Поскольку непредельные углеводороды — доступное сырье современного органического синтеза, они часто используются в промышленности для получения спиртов. Рассмотрим подробно процесс получения этанола.

Промышленный синтез этанола. В промышленности этиловый спирт (этанол) получают различными способами.

Наиболее старый из них заключается *в отгонке спирта из вина*, где он образуется при брожении сахаристых веществ (отсюда название «винный спирт»).

Позднее процесс брожения был применен для промышленного получения спирта из *крахмалсодержащих продуктов*. По этому способу крахмал картофеля или семяи злаков превращают сначала в сахар (мальтозу), который затем при помощи дрожжей сбраживают в спирт. Дрожжевые грибки вырабатывают особые вещества — ферменты, которые являются органическими катализаторами процесса брожения. Однако производство этилового спирта по этому способу требует большого расхода пищевого сырья.

В настоящее время широко развито производство этилового спирта из ***древесины***. Древесиину (целлюлозу), как и крахмал, превращают сначала в сахар (глюкозу), затем из сахара путем брожения получают спирт.

Наиболее совершеииым способом получеиия спирта является сиитетический. Ои заключается в каталитической гидратации этилеиа водяиым паром. Мы уже зиаем, что эта реакция обратима, оиа выражается уравиеиием:

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + 46\ кДж$$

Так как этилен и вода взаимодействуют в газообразиом (парообразиом) состояиии и реакция в этом иаправлеиии идет с умеиьшеиием числа молекул в смеси, то смещеиию равновесия в сторону образования спирта содействует повышеиие давлеиия. Чтобы при этом реакция шла с достаточиой скоростью, иеобходимо воспользоваться катализатором и иагревать вещества. Но так как реакция экзотермична, слишком сильиое иагреваиие вызовет ускореиие реакции, идущей с поглощеиием теплоты, т. е. разложеиие образовавшегося спирта, смещеиие равиовесия в обратном направлеиии.

Устаиовлеио, что оптимальиыми условиями гидратации этилеиа являются температура 280—300°C и давлеиие 7—8 МПа, катализатором реакции служит фосфорная кислота, осаждеииая иа твердом иосителе.

При этих условиях за одио прохождение через коитактиый аппарат около 5% исходного этилеиа превращается в спирт. Чтобы сделать производство реитабельиым, иеобходимо, следовательио, выделять спирт из продуктов реакции и этилеи снова возвращать иа гидратацию, т. е. осуществлять циркуляциоииый процесс. Очевидио также, что отходящие продукты реакции могут быть использованы для иагреваиия веществ, поступающих на гидратацию.

Выяснив иаучиые основы процесса, мы можем теперь обратиться к рассмотреиию его техиологии (рис. 42).

Коитактиый аппарат для синтеза этилового спирта представляет собой цилиндрическую полую стальиую колоииу высотой около 10 м. Изиутри ои футероваи листовой медью с целью предохраиеиия его от коррозии и заполиеи слоем катализатора. Этилеи иагревается в теплообмеииике продуктами реакции до иеобходимой температуры, смешивается с перегретым водяным паром и поступает в верхиюю часть контактного аппарата. Продукты реакции отводятся из иижией части аппарата. В их составе пары этилового спирта, иепрореагировавшие вещества и побочиые продукты (диэтиловый эфир и др.).

Все последующие операции иаправлеиы на выделеиие чистого этилового спирта из этой смеси. Прежде всего продукты реакции обрабатываются щелочью (на схеме ие показаио) с целью нейтрализации уиосимой частичио фосфориой кислоты. Затем оии

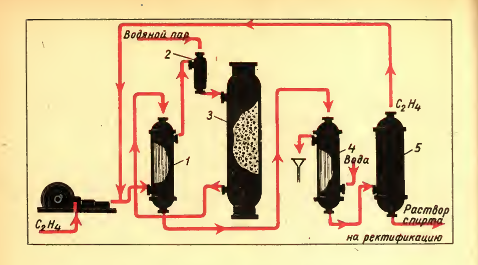


Рис. 42. Схема промышленной установки прямой гидратации этилена:
1 — теплообменник; *2* — смеситель; *3* — колонна синтеза; *4* — конденсатор; *5* — газоотделитель.

поступают в теплообменник, где охлаждаются, отдавая теплоту реакции этилену, поступающему на гидратацию.

Процессом гидратации руководит аппаратчик. При помощи контрольно-измерительных приборов он следит за температурой в реакторе и других устройствах, за давлением этилена на входе и выходе из реактора, за расходом циркулирующего газа и пара и за многими другими показателями. При отклонении процесса от заданных параметров он принимает необходимые меры к его нормализации.

16. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить: а) метанол из метана, б) бутанол-1 из бутана.

17. Приведите два способа получения этанола, исходя из этена.

18. Как, исходя из пропилового спирта, получить пропан? Приведите уравнения реакций. C_3H_7Cl + ... → C_3H_8

19. Спирт пропанол-2 получают в промышленности гидратацией пропена. Согласуется ли это с правилом Марковникова? Дайте объяснение на основе электронных представлений.

20. Назовите оптимальные условия промышленного процесса гидратации этилена и дайте им обоснование.

21. Назовите общие научные принципы химического производства, имеющие место при получении этилового спирта гидратацией этилена.

§ 26. Многоатомные спирты

Строение и физические свойства. Многоатомные спирты содержат в молекуле несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

Если в молекуле углеводорода заменены гидроксильными группами два атома водорода, то мы имеем *двухатомный спирт*.

Простейшим представителем таких спиртов является этиленгликоль:

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Если в молекуле углеводорода замещены гидроксильными группами три атома водорода, то образуется *трехатомный спирт*. Простейший представитель трехатомных спиртов — глицерин:

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Известны спирты и большей атомности.

Во всех многоатомных спиртах гидроксильные группы находятся при разных атомах углерода. Получить спирт, в котором хотя бы две гидроксильные группы находились при одном атоме углерода, обычно не удается: такое соединение оказывается неустойчивым.

С неустойчивостью двух гидроксильных групп при одном атоме углерода мы встречались еще в неорганической химии при изучении угольной кислоты. Известно, что эта кислота

$O=C\langle^{OH}_{OH}$ существует только в растворе; при попытке выделить в чистом виде она распадается на оксид углерода (IV) и воду.

Важнейшие представители многоатомных спиртов — этиленгликоль и глицерин — бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса, хорошо растворимые в воде.

Химические свойства. Как вещества, содержащие гидроксильные группы, многоатомные спирты имеют сходные свойства с одноатомными спиртами. Например, натрий вытесняет из них водород:

$$\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} + 2Na \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2-ONa\\ |\\ CH_2-ONa\end{array} + H_2$$

При действии галогеноводородных кислот на спирты происходит замещение гидроксильной группы:

$$CH_2OH-CH_2\boxed{OH+H}Cl \rightarrow CH_2OH-CH_2Cl+H_2O$$

Но многоатомные обладают и особыми свойствами.

Если в пробирку с раствором щелочи прибавить несколько капель раствора медного купороса и к образовавшемуся гидроксиду меди $Cu(OH)_2$ прилить глицерин, то образуется прозрачный раствор глицерата меди ярко-синего цвета (из-за сложности строения образующегося вещества формула его не приводится).

Образование ярко-синего раствора при взаимодействии с гидроксидом меди (II) — характерная реакция многоатомных спиртов.

На примере многоатомных спиртов мы вновь убеждаемся в том, что количественные изменения переходят в изменения качественные: накопление гидроксильных групп в молекуле обусловило в результате их взаимного влияния появление у спиртов новых свойств по сравнению с одноатомными спиртами.

Получение и применение. Подобно одноатомным спиртам, многоатомные спирты могут быть получены из соответствующих углеводородов через их галогенопроизводные.

Наиболее употребительный многоатомный спирт — глицерин — получают расщеплением жиров (вспомните из курса общей биологии состав жиров), а в настоящее время все больше синтетическим способом из пропилена, образующегося при крекинге нефтепродуктов.

Этиленгликоль применяется для синтеза некоторых органических соединений, например полимера, идущего на изготовление волокна лавсан. В значительных количествах он используется для приготовления антифризов — низкозамерзающих жидкостей.

Каждый знакомый с автоделом знает, насколько усложняется эксплуатация машин в зимних условиях, когда вода, охлаждающая двигатель, может замерзнуть и вследствие расширения серьезно повредить его. Если в воде растворить большое количество этиленгликоля, то температура замерзания такого раствора значительно понизится. Например, раствор, содержащий 25% этиленгликоля, замерзает при $-12°C$, а содержащий 55% этиленгликоля — только при $-40°C$.

Многие применения глицерина основаны на его гигроскопичности. В медицине он используется для смягчения кожи рук и приготовления мазей, в кожевенном производстве — для предохранения кож от высыхания, в текстильной промышленности — для отделки тканей с целью придания им мягкости и эластичности и т. д. Глицерин применяется для получения синтетических смол и взрывчатых веществ, например нитроглицерина.

? 22. Можно ли считать гомологом глицерина четырехатомный спирт эритрит $CH_2OH-CHOH-CHOH-CH_2OH$? Дайте обоснованный ответ.

23. Приведите структурные формулы ближайших гомологов: а) этиленгликоля, б) глицерина.

▲ 24. Как вы объясните, что этиленгликоль и глицерин — а) жидкости, б) сравнительно высоко кипящие, в) хорошо растворимые в воде?

25. Как из 1,2,3-трихлорпропана $CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$ получить глицерин? Составьте уравнение реакции и укажите условия ее осуществления.

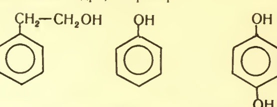
26. Какой максимальный объем водорода (измеренного при н. у.) может быть выделен натрием из глицерина, взятого в количестве 1 моль?

27. Как химическим способом отличить глицерин от этилового спирта?

■ Узнайте, применяются ли антифризы в автомашинах вашей местности. Ознакомьтесь с их составом, свойствами и правилами пользования.

§ 27. Фенолы

Ароматические спирты и фенолы. Подобно углеводородам с открытой цепью атомов, у ароматических углеводородов также существуют гидроксильные производные. В этих соединениях гидроксильные группы могут находиться у атомов углерода боковых цепей или быть непосредственно связанными с атомами углерода бензольного ядра, например:



Гидроксильные производные ароматических углеводородов, содержащие функциональные группы в *боковой цепи*, называются *ароматическими спиртами*. По свойствам ароматические спирты аналогичны обычным спиртам и нами здесь рассматриваться не будут.

Гидроксильные производные ароматических углеводородов, в молекулах которых функциональные группы связаны с *бензольным ядром*, в отличие от спиртов называются *фенолами*.

Простейшим из фенолов является одноатомное гидроксильное производное бензола C_6H_5OH или C_6H_5—OH,

которое и называют обычно фенолом. Модель молекулы фенола представлена на цветном рисунке III.

Свойства фенола. Фенол — кристаллическое, бесцветное вещество с характерным запахом. Вследствие частичного окисления на воздухе он бывает часто розового цвета. Фенол очень легкоплавок, в чем легко убедиться, если пробирку с веществом поместить в горячую воду: фенол при этом быстро плавится (темп. пл. 42°С).

Наличие в молекуле фенола гидроксильной группы, соединенной с углеводородным радикалом, обусловливает некоторое сходство его по химическим свойствам с одноатомными спиртами. Так, если фенол слегка нагреть (до плавления) и поместить в него металлический натрий, то происходит выделение водорода. При этом по аналогии с алкоголятами образуется фенолят натрия C_6H_5ONa:

$$2\,C_6H_5\text{—}OH + 2Na \longrightarrow 2\,C_6H_5\text{—}ONa + H_2$$

В отличие от алкоголятов феиолят образуется и в том случае, если иа феиол подействовать раствором щелочи. При этом твердое вещество быстро исчезает, так как феиолят иатрия — вещество растворимое:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

или с учетом иоииого механизма реакции:

$$C_6H_5\overset{\delta-}{O}\!:\!\Big\{\overset{\delta+}{H} + Na^+ + OH^- \longrightarrow [C_6H_5O\!:]^- + Na^+ + H_2O$$

В этих реакциях проявляются кислотиые свойства феиола. Степеиь диссоциации феиола больше, чем у воды и предельиых спиртов, поэтому его иазывают еще карболовой кислотой. Все же феиол — кислота слабая: даже угольиая кислота оказывается более сильиой, оиа может вытесиять феиол из феиолята иатрия.

В чем же причииа возрастаиия кислотиых свойств у феиола, т. е. более легкого отщеплеиия протоиа, чем у одиоатомиых спиртов. Так как по составу эти вещества отличаются друг от друга только углеводородиыми радикалами, то, очевидио, ароматический радикал феиил — C_6H_5 в отличие от радикала этила — C_2H_5 влияет иа гидроксильиую группу, ослабляя с ией связь атома водорода с кислородом.

Сущиость этого влияиия состоит в том, что беизольиое ядро несколько оттягивает к себе электроиы кислородиого атома гидроксильиой группы, вследствие чего электроииая плотиость связи О—Н в большей степеии смещается от водорода к кислороду, связь стаиовится более поляриой. В итоге возрастает возможиость водородиого атома отделиться в виде протоиа.

Теперь посмотрим, как ведут себя атомы водорода беизольного ядра в этом соединеиии, обладают ли оии теми же свойствами, что и в беизоле.

Вспомиим, что беизол ие реагирует с бромиой водой. Если же бромиую воду прилить к раствору феиола, то легко образуется белый осадок трибромфеиола:

OH, H, H, H (бензольное кольцо) $+ 3Br_2 \longrightarrow$ OH, Br, Br, Br (бензольное кольцо) $+ 3HBr$

Очевидио, причииу большей реакциоииой способиости беизольиого ядра следует искать в иаличии гидроксильиой группы в молекуле, так как в остальиом строеиие фенола и беизола одииаково. Электроиы атома кислорода, притягиваясь к беизольному ядру, повышают в ием электрониую плотиость, особеиио в

положениях 2, 4, 6, как это мы уже видели на примере толуола. Сюда и направляется атака брома.

Здесь мы, следовательно, вновь встречаемся с проявлением взаимного влияния атомов: в молекуле фенола не только бензольное ядро влияет на гидроксильную группу, повышая ее кислотность, но и гидроксильная группа влияет на бензольное ядро, обусловливая более легкое замещение в нем атомов водорода.

Применение и получение фенола. Как вещество, убивающее многие микроорганизмы, фенол давно используется в виде водного раствора для дезинфекции помещений, мебели, хирургических инструментов и т. п. Он идет на получение красителей, многих лекарственных веществ. Особенно большое количество его идет на производство широко распространенных фенолформальдегидных пластмасс.

Для промышленных нужд используется прежде всего фенол, получаемый из каменноугольной смолы. Однако этот источник не может полностью удовлетворить потребность в феноле. Поэтому в больших количествах он производится еще синтетическими способами из бензола.

При производстве и промышленном использовании фенола очень важной проблемой является охрана природы от промышленных отходов, содержащих фенол, представляющих большую опасность для животных и растительных организмов. Чтобы предотвратить попадание фенола в окружающую среду, применяют различные методы: газы, содержащие фенол, подвергают каталитическому окислению, сточные воды обрабатывают озоном, извлекают фенол растворителями и т. п. Ведется поиск и других эффективных средств защиты окружающей среды.

? ▲ 28. К каким классам соединений относятся следующие вещества, формулы которых приведены ниже?

$C_6H_4(OH)_2$ (OH, OH) $HO-C_6H_4-CH_2OH$ (OH, CH_2OH) $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$

$C_6H_{13}OH$

29. Имеется вещество следующего строения:

$HO-C_6H_4-CH_2OH$

Как оно будет взаимодействовать: а) с натрием, б) с едким натром? Составьте уравнения реакций.

30. Кристаллическое состояние фенола обусловлено наличием водородных связей между его молекулами. Что можно сказать об относительной прочности этих связей в сравнении с водородными связями между молекулами одноатомных спиртов? Изобразите схематически водородные связи в феноле.

31. Почему мутнеет водный раствор фенолята натрия при пропускании через него оксида углерода (IV)? Приведите уравнение реакции.

32. Фенол легко вступает в реакцию с азотной кислотой. При этом получается 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Составьте уравнение реакции.

33. Фенол может быть получен путем следующих превращений: $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5OH$.

Как вы предложили бы осуществить каждое из этих превращений? Составьте уравнения реакций.

7. АЛЬДЕГИДЫ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Спирты мы рассматривали как вещества, образующиеся при окислении углеводородов.

Альдегиды и карбоновые кислоты представляют собой продукты дальнейшего окисления спиртов.

§ 28. Альдегиды Б 14(2)

Строение и физические свойства. Чтобы выяснить характерное строение альдегидов, обратимся к простейшему их представителю — муравьиному альдегиду.

Изучение состава альдегида показывает, что молекулярная формула его CH_2O. На этом основании легко прийти к единственно возможной структурной формуле

$$H-C\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!=O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix}$$

Сходное строение имеют и другие вещества этого ряда. Сведения о простейших представителях альдегидов приведены в таблице 4.

● ***Альдегидами*** **называются органические вещества, молекулы которых содержат функциональную группу атомов $-C\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!=O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix}$, соединенную с углеводородным радикалом**[1]**.**

Общая формула веществ данного класса $R-C\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!=O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix}$. Группа атомов $-C\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!=O}\\ {}_{\searrow}\end{matrix}$ называется карбонилом. Модели молекул альдегидов изображены на рисунке 43 и цветном рисунке IV.

Альдегиды можно рассматривать еще как органические соединения, в молекулах которых карбонильная группа $-C\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!=O}\\ {}_{\searrow}\end{matrix}$ *соединена с углеводородным ради-*

[1] В муравьином альдегиде функциональная группа соединена с атомом водорода.

Таблица 4. **Гомологический ряд альдегидов**

Наименование альдегидов	Формула	Температура кипения (в °C)
Муравьиный (формальдегид)	$H-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathord{/\!/}O}{\diagdown H}$	−19
Уксусный (ацетальдегид)	$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathord{/\!/}O}{\diagdown H}$	+21
Пропионовый	$CH_3-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathord{/\!/}O}{\diagdown H}$	+50
Масляный	$CH_3-CH_2-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathord{/\!/}O}{\diagdown H}$	+75
Валериановый	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathord{/\!/}O}{\diagdown H}$	+120

калом и с атомом водорода. Этим класс альдегидов отличается от класса кетонов, у которых карбонильная группа *соединена с двумя углеводородными радикалами.*

Общая формула кетонов $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$. Важнейший представитель кетонов — *ацетон* $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ — бесцветная жидкость своеобразного запаха. В качестве растворителя ацетон широко применяется в быту и на производстве.

Обратимся к электронному строению альдегидов. Атом углерода карбонильной группы соединен с тремя другими атомами, он образует с ними σ-связи и, следовательно, как в молекуле этилена, находится в состоянии sp^2-гибридизации. Такие связи, как мы знаем, лежат в одной плоскости и углы между ними 120°. Негибридизированное облако p-электрона атома углерода и облако p-электрона в атоме кислорода (другой электрон этого атома участвует в установлении σ-связи C—O) образуют путем бокового перекрывания π-связь (рис. 44).

Как видно, есть много общего в электронном строении двойной связи молекул альдегида и этилена. Но между ними есть и различие. В отличие от этилена в альдегидах двойная связь устанавливается между атомами различной электроотрицатель-



Рис. 43. Модель молекулы формальдегида.

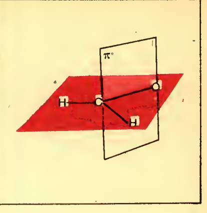


Рис. 44. Образование π-связи в карбонильной группе альдегидов.

ности, вследствие чего она полярна. Электронная плотность (главным образом π-связи, как наиболее подвижной) оказывается смещенной от атома углерода к атому кислорода, вследствие чего один из них приобретает частичный положительный, а другой — частичный отрицательный заряд. Электронное строение альдегидов поэтому может быть выражено формулой:

$$\mathrm{R:\overset{\cdot\cdot}{C}\!:\!\ddot{O}\!:} \quad (\text{с } \mathrm{:H}) \qquad \text{или} \qquad \mathrm{R{-}\overset{\delta+}{C}(H){=}\overset{\delta-}{O}}$$

Как видно из указанных в таблице 4 свойств альдегидов, только первый член ряда — муравьиный альдегид — газ, за ним следуют жидкости, высшие альдегиды — твердые вещества. Начальные члены ряда растворимы в воде, с повышением молекулярной массы растворимость альдегидов падает, высшие альдегиды в воде нерастворимы.

В отличие от спиртов, в альдегидах не образуются межмолекулярные водородные связи, так как положительный заряд на атоме водорода альдегидной группы вследствие малой полярности связи С—Н недостаточен для установления такой связи с отрицательно заряженным атомом кислорода другой альдегидной группы. Вследствие этого температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Растворимость в воде первых членов гомологического ряда можно объяснить установлением водородных связей с молекулами воды через их водородные атомы. Составьте схему образования таких связей между молекулами формальдегида и воды.

Свои названия альдегиды получили от тех кислот, в которые они превращаются при окислении. Так, муравьиный альдегид, или формальдегид, получил название от муравьиной кислоты, которая образуется при его окислении (латинское название муравья — formica); уксусный альдегид, называемый также ацетальдегидом, — от уксусной кислоты и т. д.

Муравьиный альдегид (формальдегид) обладает резким удушливым запахом, сильно ядовит. Водный 40-процентный раствор его известен под названием *формалина.*

По систематической номенклатуре названия альдегидов образуются путем прибавления суффикса **-аль** к названию предельного углеводорода, производным которого может считаться альдегид:

$$\text{метаналь } H{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}, \quad \text{этаналь } CH_3{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}},$$

$$\text{пропаналь } CH_3{-}CH_2{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}} \text{ и т. д.}$$

Химические свойства. Химические свойства альдегидов обусловливаются прежде всего наличием в их молекуле карбонильной группы. По месту двойной связи в ней могут проходить реакции присоединения.

Если, например, пары формальдегида вместе с водородом пропускать над нагретым никелевым катализатором, то происходит присоединение водорода. Формальдегид восстанавливается в метиловый спирт. Схематично этот процесс можно изобразить так:

$$H{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}} + H_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} & | & & & & -H \\ H{-} & C & {-}O{-} & + & & \\ & | & & & & -H \\ & H & & & & \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H{-} & C & {-}OH \\ & | & \\ & H & \end{matrix}$$

Подобные уравнения реакций можно составить и для других альдегидов.

Под влиянием карбонильного атома кислорода альдегиды легко окисляются по связи С—Н в альдегидной группе. Если в чистую пробирку налить аммиачный раствор оксида серебра Ag_2O[1], являющегося окислителем (почему?), прибавить к нему раствор альдегида и смесь осторожно нагреть, то вскоре на стенках пробирки появится блестящий налет серебра. В этой окислительно-восстановительной реакции альдегид превращается в кислоту (вследствие избытка аммиака образуется соль аммония), а серебро выделяется в свободном виде:

[1] В воде оксид серебра (I) не растворяется. С аммиаком он образует растворимое соединение $Ag(NH_3)_2OH$.

$$CH_3-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown H}{}} + Ag_2O \longrightarrow CH_3-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown OH}{}} + 2Ag$$

Уксусная кислота

Такая реакция называется реакцией *серебряного зеркала*.

В качестве окислителя альдегидов может быть использован также гидроксид меди $Cu(OH)_2$. Если к гидроксиду меди (II) прибавить раствор альдегида и смесь нагреть, то сперва наблюдается образование желтого осадка $CuOH$, который затем превращается в красный оксид меди Cu_2O. Здесь гидроксид меди (II) окисляет альдегид в кислоту, а сам восстанавливается до оксида меди (I).

Уравнение этой реакции выразим в общем виде:

$$R-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown H}{}} + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow R-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown OH}{}} + 2CuOH + H_2O$$

$$2CuOH \longrightarrow Cu_2O + H_2O$$

Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и гидроксидом меди (II) могут служить для обнаружения альдегидов.

Кроме рассмотренных здесь общих реакций, у отдельных альдегидов есть свои специфические и практически важные реакции. Для примера рассмотрим взаимодействие формальдегида с фенолом. Если смесь этих веществ нагревать в присутствии кислоты или щелочи, то образуется высокомолекулярный продукт — фенолформальдегидная смола.

Схематично процесс можно выразить так:

$$C_6H_4(OH)\text{-}[H + \underset{CH_2}{\overset{}{O}} + H]\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}[H + \underset{CH_2}{\overset{}{O}} + H]\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}[H + \cdots] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_4(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-\cdots + n\,H_2O$$

Наряду с образованием высокомолекулярного продукта в этой реакции выделяется вода.

До сих пор мы рассматривали один вид реакций, ведущих к получению высокомолекулярных веществ, — реакции полимери-

зации. Взаимодействие фенола с формальдегидом относится ко второму виду реакций получения таких веществ — *реакции поликонденсации.*

Реакцией *поликонденсации* называется реакция образования высокомолекулярного вещества, идущая с выделением побочного низкомолекулярного продукта.

Применение альдегидов. Из альдегидов наибольшее применение имеют формальдегид и ацетальдегид (уксусный альдегид). Формальдегид применяется обычно в виде водного раствора — формалина. Многие его применения основаны на свойстве свертывать белки.

В быту формалин используется для дезинфекции. В сельском хозяйстве он необходим для протравливания семян. Широко применяется формалин в кожевенном производстве, так как оказывает «дубящее» действие на белки кожи, делая их более твердыми, негниющими. На этом же основано применение формалина для сохранения биологических препаратов. Взаимодействием формальдегида с аммиаком получают широко известное лекарственное вещество — уротропин.

Однако основное количество формальдегида идет на получение фенолформальдегидных пластмасс.

Такая пластмасса представляет собой смесь фенолформальдегидной смолы, наполнителя (древесная мука, хлопчатобумажная ткань и т. п.) и других веществ. Из этой смеси способом горячего прессования формуют разного рода изделия. Под влиянием повышенной температуры и давления пластмасса хорошо заполняет форму, при этом между линейными молекулами смолы происходит химическое взаимодействие, в результате чего образуется полимер пространственной структуры. Материал вследствие этого теряет термопластичность, приобретает большую прочность, становится нерастворимым.

Из фенолформальдегидных пластмасс готовят электротехнические детали, шестерни, вкладыши подшипников, части ректификационных колонн, кранов и т. д. Детали машин, сделанные из таких пластмасс, обеспечивают бесшумность работы механизмов и служат дольше, чем металлические.

Ацетальдегид (уксусный альдегид) в больших количествах используется для производства уксусной кислоты. Восстановлением ацетальдегида в некоторых странах получают этиловый спирт.

Получение альдегидов. Общим способом получения альдегидов служит окисление спиртов.

Чтобы понять этот способ, проведем такой опыт. Накалим в пламени спиртовки спираль из медной проволочки и опустим ее в пробирку со спиртом. Мы заметим, что проволочка, покрывающаяся при нагревании темным налетом оксида меди (II), в спирте вновь становится блестящей, одновременно обнаруживается запах альдегида:

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-H + CuO \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + Cu + H_2O$$

По такой реакции получают в промышленности формальдегид, пропуская через реактор с раскаленной сеткой из меди или серебра смесь паров метилового спирта с воздухом.

При лабораторном получении альдегидов для окисления спиртов могут быть использованы и другие окислители, например перманганат калия. Обозначив для простоты окислитель в виде атома кислорода, составьте уравнение реакции получения уксусного альдегида из соответствующего спирта.

Окисление спиртов, по сути дела, сводится к отщеплению от их молекул двух атомов водорода (см. уравнение).

При образовании альдегида спирт, или *ал*коголь, таким образом, подвергается *дегид*рированию. Из начальных букв этих слов и составлено название «альдегид», что значит «алкоголь, лишенный водорода».

Ацетальдегид получают в промышленности преимущественно по реакции, открытой русским ученым М. Г. Кучеровым (1881 г.)— гидратацией ацетилена в присутствии солей ртути.

Сначала идет присоединение воды к ацетилену по месту одной π-связи, образуется виниловый спирт (вспомните структурную формулу радикала винила). Но непредельные спирты, в которых гидроксильная группа находится у атома углерода, связанного двойной связью, неустойчивы и легко изомеризуются. Поэтому виниловый спирт превращается в альдегид:

$$CH \equiv CH + HOH \longrightarrow \left[CH_2=C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow H\end{matrix}\right] \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

Реакцию легко осуществить, если пропускать ацетилен в нагретую воду, содержащую серную кислоту и оксид ртути (II) (рис. 45); через несколько минут в приемнике можно обнаружить раствор альдегида.

Промышленное получение ацетальдегида по этому способу имеет тот недостаток, что приходится иметь дело с соединениями ртути, которые могут вызвать отравление.

В последние годы разработан и получает распространение способ получения ацетальдегида окислением этилена кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди. Без обращения к механизму реакции процесс можно выразить суммарным уравнением:

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \rightarrow 2CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

Этот способ считается наиболее перспективным, так как этилен в настоящее время — весьма доступное и значительно более дешевое сырье для органического синтеза, чем ацетилен (почему?).

? ▲ 1. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим альдегидам:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \qquad CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

2. Как, исходя из уксусного альдегида, получить в две стадии бромэтан? Составьте уравнения реакций.
3. Сколько пропионового альдегида (в граммах) окислится в реакции серебряного зеркала при одновременном восстановлении серебра в количестве 0,01 моль?
4. Как при помощи гидроксида меди (II) распознать глицерин и уксусный альдегид?
5. Как, исходя из ацетилена, получить этиловый спирт двумя способами? Приведите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.
6. Подобно этилену, формальдегид может полимеризоваться по месту двойной связи в молекуле. При этом образуется полиформальдегид с чередующимися в цепи атомами углерода и кислорода. Полимер обладает хорошими механическими свойствами и используется для изготовления деталей машин, пленок, волокон и т. п. Составьте схему реакции полимеризации формальдегида, укажите формулу структурного звена и формулу образующегося полимера.
7. В чем сходство и в чем различие реакций полимеризации и поликонденсации?
8. Масса макромолекулы, полученной реакцией полимеризации, равна сумме масс образовавших ее молекул. Распространяется ли это утверждение на вещества, получаемые поликонденсацией? Ответ поясните.
9. Ароматические спирты могут превращаться в альдегиды подобно

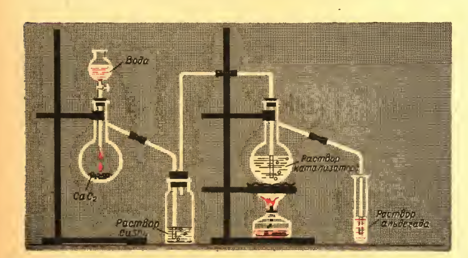


Рис. 45. Получение уксусного альдегида гидратацией ацетилена.

обычным спиртам. Составьте уравнение реакции окисления бензилового спирта $C_6H_5-CH_2OH$ в бензойный альдегид. Могут ли подобным образом превращаться в альдегиды фенолы? Ответ поясните.

10. Формальдегид, образующийся при окислении 2 моль метилового спирта, растворили в 100 г воды. Каково содержание формальдегида в этом растворе?

§ 29. Одноосновные карбоновые кислоты 5̶2̶1̶(1)

Строение и физические свойства кислот. Когда при изучении свойств альдегидов вы писали структурные формулы кислот, то заметили, конечно, что строение этих веществ характеризуется наличием группировки атомов $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$

Это *карбоксильная группа.* Так она названа потому, что состоит из *карбонила* $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$ и *гидроксила* —OH.

● ***Карбоновыми кислотами*** **называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$, соединенных с углеводородным радикалом[1].**

В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле различают кислоты одноосновные, двухосновные и т. д.

Ряд одноосновных карбоновых кислот приведен в таблице 5.

Таблица 5. Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот

Название кислоты	Формула	Температура кипения (в °C)
Муравьиная	$H-COOH$	101
Уксусная	CH_3-COOH	118
Пропионовая	CH_3-CH_2-COOH	141
Масляная	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	163
Валериановая	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	186
Капроновая	$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	205
Энантовая	$CH_3-(CH_2)_5-COOH$	223
.		. . .
Пальмитиновая	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	Твердые
Маргариновая	$CH_3-(CH_2)_{15}-COOH$	
Стеариновая	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	вещества
и т. д.		

[1] В молекуле первого члена гомологического ряда — муравьиной кислоты — карбоксильная группа соединена с атомом водорода.

Строение одноосновных карбоновых кислот можно выразить одной общей формулой $R-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$ или $R-COOH$. Модели молекул некоторых кислот изображены на цветном рисунке IV.

По систематической номенклатуре названия кислот образуются от названий соответствующих углеводородов с прибавлением слова «кислота», например: метановая кислота $H-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$, пропановая кислота $CH_3-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow OH}{\searrow O}$ и т. д. Но такие названия практически мало применяются.

Среди кислот в отличие от альдегидов нет газообразных веществ (см. табл. 5). Низшие члены ряда представляют собой жидкости с острым запахом, хорошо растворимые в воде. С повышением молекулярной массы растворимость их в воде понижается. Высшие кислоты — твердые вещества, без запаха, в воде нерастворимы.

Отсутствие газообразных веществ мы встречали уже в гомологическом ряду спиртов. Причина этого явления нам известна. Можно предположить, что и у карбоновых кислот отсутствие газообразных веществ связано с ассоциацией молекул посредством водородных связей.

Действительно, определение молекулярной массы жидких кислот показывает, что они состоят из удвоенных молекул — димеров. Муравьиная кислота даже в парообразном состоянии состоит из димеров. Уксусная кислота в парах представляет собой смесь простых и удвоенных молекул.

Строение димеров карбоновых кислот можно представить следующим образом:

$$\begin{matrix} & & O & \cdots & HO & & \\ & & /\!\!/ & & \backslash & & \\ R- & C & & & & C & -R \\ & & \backslash & & /\!\!/ & & \\ & & OH & \cdots & O & & \end{matrix}$$

Между двумя молекулами здесь могут устанавливаться две водородные связи, что и обусловливает сравнительно большую прочность димерных молекул.

Образованием водородных связей с водой мы ранее объясняли растворимость спиртов в воде. Подобное же явление имеет место и в данном случае.

Причем и здесь растворимость понижается с возрастанием молекулярной массы вещества, т. е. с увеличением в его молекулах углеводородного радикала.

Зная электронное строение спиртов и альдегидов, мы можем представить и электронное строение карбоновых кислот, так как их функциональная группа сочетает в себе карбонильную и гидроксильную группы:

$$R{:}C\begin{matrix}\cdot\cdot\ddot{O}{:}\\ \\ \cdot\ddot{O}{:}H\end{matrix}$$

Электронное строение кислот должно нам объяснить и появление у них кислотных свойств, т. е. более свободное отщепление протона.

Кислоты отличаются по строению от спиртов появлением в них атома кислорода вместо двух атомов водорода. Очевидно, под влиянием карбонильного атома кислорода и изменились свойства водородного атома в гидроксильной группе. Как мы видели на примере альдегидов, электронная плотность связи $C=O$ (особенно π-связи) смещена в сторону кислорода, как элемента более электроотрицательного. Вследствие этого карбонильный атом углерода приобретает частичный положительный заряд. Чтобы компенсировать его, он притягивает к себе электроны атома кислорода гидроксильной группы. По той же причине этот кислородный атом притягивает электронную плотность связи O—H, полярность ее возрастает, и водород легче отщепляется в виде протона. Этот сдвиг электронов изображают в формулах стрелками:

$$R{-}C\begin{matrix}\curvearrowright\!\!{}^{\nearrow\!\!\!\!\nearrow} O\\ \\ {}^{\nwarrow} O{\leftarrow}H\end{matrix}$$

Химические свойства. Растворимые в воде кислоты в отличие от спиртов имеют характерный кислый вкус, окрашивают лакмус в красный цвет, проводят электрический ток. Их диссоциацию в водном растворе можно выразить уравнением:

$$R{-}COOH \rightleftarrows H^+ + R{-}COO^-$$

По степени диссоциации только муравьиная кислота является электролитом средней силы, остальные кислоты относятся к слабым электролитам, причем по мере повышения молекулярной массы степень диссоциации их понижается.

При действии на растворы кислот некоторых металлов происходит выделение водорода и образование соли, например:

$$2CH_3{-}COOH + Mg \rightarrow H_2 + \underset{\text{Ацетат магния}}{Mg(CH_3COO)_2}$$

Ионное уравнение этой реакции[1]:

$$2CH_3COOH + Mg \rightarrow H_2 + Mg^{2+} + 2CH_3COO^-$$

[1] Формулы карбоновых кислот, являющихся слабыми электролитами, будем изображать в молекулярном виде, как это принято в неорганической химии.

Выделение водорода, естественно, здесь идет медленнее, чем при реакции металла с сильными кислотами — серной и соляной.

При взаимодействии кислот с основными оксидами и основаниями образуются соли:

$$CH_3-CH_2-COOH + NaOH \rightarrow CH_3-CH_2-COONa + H_2O$$

Пропионат натрия

Или в ионном виде:

$$CH_3-CH_2-COOH + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + CH_3-CH_2-COO^-$$

Реагируя с солями, кислоты вытесняют более слабые и летучие кислоты. Составьте уравнение реакции уксусной кислоты с карбонатом кальция, идущей с образованием ацетата кальция и выделением оксида углерода (IV).

Карбоновые кислоты вступают и в такие реакции, которые мы не рассматривали у неорганических кислот.

В пробирку с уксусной кислотой прильем этилового спирта. Сначала мы не заметим каких-либо признаков реакции. Но если добавить немного серной кислоты и смесь подогреть, то вскоре появляется приятный запах этилового эфира уксусной кислоты:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + H\,OC_2H_5 \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

В отличие от ранее рассматривавшихся простых эфиров (см. с. 114) этиловый эфир уксусной кислоты относится к классу *сложных эфиров*.

Все свойства кислот, с которыми мы знакомились, связаны с присутствием в их молекуле гидроксильной группы.

Интересно выяснить, сохраняет ли здесь свои свойства карбонильная группа.

В альдегидах, как мы видели, легко идут реакции присоединения по двойной связи C=O. Опыты показывают, что у карбонильной группы кислот реакции присоединения затруднены, двойная связь здесь оказывается устойчивей; например, присоединение водорода может происходить лишь в более жестких условиях, чем в альдегидах.

Такое изменение свойств связи C=O объясняется, очевидно, наличием в молекуле гидроксильной группы: сдвиг электронов от нее к атому углерода частично гасит его положительный заряд и это сказывается на реакционной способности карбонильной группы. Следовательно, и здесь мы убеждаемся, что в молекулах существует не одностороннее, а взаимное влияние атомов.

В молекуле карбоновых кислот есть еще участок, где могут проходить химические реакции, — это углеводородный радикал.

В нем возможны реакции замещения водорода галогенами.

При этом особенно легко замещение происходит в углеводородном звене, ближайшем к карбоксилу:

$$H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow Cl-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + HCl$$

Хлоруксусная кислота

Вступление атомов галогена в молекулу кислоты не остается для нее безразличным. Под влиянием их степень диссоциации кислот сильно повышается. Например, хлоруксусная кислота почти в 100 раз сильнее уксусной. На основании изображенной здесь схемы попытайтесь объяснить, почему введение атомов галогена делает кислоту более сильной:

$$Cl\leftarrow\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\leftarrow C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \nwarrow O\leftarrow H\end{matrix}$$

Получение кислот. Общим способом получения карбоновых кислот может считаться окисление соответствующих альдегидов:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + O \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

В качестве окислителя при этом могут быть использованы перманганат калия $KMnO_4$, хромовая смесь (смесь дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с концентрированной серной кислотой) и более слабые окислители.

Поскольку альдегиды в свою очередь образуются при окислении спиртов и далее легко превращаются в кислоты, то практически кислоты могут быть получены непосредственно окислением спиртов, без выделения альдегида как промежуточного продукта. Такое окисление можно выразить следующим суммарным уравнением:

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H + 2O \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + H_2O$$

В связи с доступностью углеводородного сырья сейчас все более широко для получения кислот используют окисление предельных углеводородов.

? ▲ 11. Простейшим представителем двухосновных кислот является щавелевая кислота (найденная в щавеле) HOOC—COOH. Можно ли считать ее гомологом муравьиной кислоты? Дайте обоснованный ответ.

12. На основании чего можно утверждать, что атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии sp^2-гибридизации? Как это сказывается на пространственном строении карбоксильной группы?

13. Напишите уравнения реакций окисления альдегидов: а) муравьиного, б) пропионового — до соответствующих кислот.

14. Составьте уравнения реакций муравьиной кислоты: а) с цинком, б) с едким кали, в) с содой. По каким признакам можно судить о прохождении реакции в каждом случае?

15. На нейтрализацию карбоновой кислоты в количестве 0,1 моль затрачено 8 г едкого натра. Определите основность и составьте структурную формулу кислоты, зная, что молекулярная масса ее 104.

16. При помощи каких опытов можно показать, что карбонильная группа и гидроксильная группа в молекулах кислот влияют друг на друга? Как можно объяснить это влияние на основе электронной теории?

17. Знакомясь с механизмом реакций присоединения к непредельным углеводородам, мы отмечали, что углеводородный радикал в них способен смещать электроны к атому углерода при двойной связи. Уксусная кислота имеет меньшую степень диссоциации, чем муравьиная. Согласуется ли этот факт с появлением в молекуле кислоты метильного радикала? Дайте обоснованный ответ.

18. Какая из кислот имеет бóльшую степень диссоциации: а) хлоруксусная или трихлоруксусная, б) трихлоруксусная или трифторуксусная? Почему?

19. Какая из кислот будет более сильной: хлоруксусная $ClCH_2—COOH$ или хлормасляная $ClCH_2—CH_2—CH_2—COOH$? Почему?

§ 30. Представители одноосновных карбоновых кислот

Муравьиная кислота. Первый член гомологического ряда предельных кислот — муравьиная кислота — содержится в едких выделениях муравьев, в крапиве, хвое ели.

Как отмечалось, она самая сильная в ряду одноосновных карбоновых кислот. Но эта кислота имеет и другие особенности. Присмотритесь к ее строению (рис. 46). В молекуле кислоты легко можно заметить не только карбоксильную группу, но и альдегидную группу $HO—C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$. И действительно, муравьиная кислота наряду с типичными свойствами кислот проявляет свойства альдегидов. Она, например, легко окисляется аммиачным раствором оксида серебра (I). Составьте уравнение этой реакции. Какие вещества образуются при окислении муравьиной кислоты?

На свойстве легко окисляться основано применение муравьиной кислоты в технике в качестве восстановителя. Реакцией кислоты со спиртами получают сложные эфиры, которые находят применение в качестве растворителей (например, этиловый эфир муравьиной кислоты) и душистых веществ (например, амиловый эфир муравьиной кислоты).

Уксусная кислота. Уксусная кислота часто встречается в растениях, в выделениях животных, образуется при окислении органических веществ. Модель ее молекулы изображена на цветном рисунке IV.

Из всех карбоновых кислот уксусная кислота имеет наиболее широкое применение. Всем известно использование водного раствора уксусной кислоты — уксуса в качестве вкусового и консервирующего средства (приправа к пище, маринование грибов, овощей).

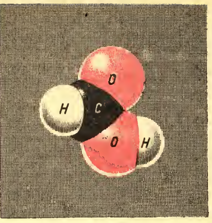


Рис. 46. Модель молекулы муравьиной кислоты.

Путем различных реакций солеобразования получают соли уксусной кислоты — *ацетаты*. Взаимодействием кислоты со спиртами получают разнообразные сложные эфиры; как и эфиры муравьиной кислоты, они используются в качестве растворителей и душистых веществ. Уксусная кислота используется в производстве ацетатного волокна, при синтезе красителей (например, индиго), лекарственных веществ (например, аспирина) и т. д. Некоторые производные ее применяются в сельском хозяйстве для борьбы с сорной растительностью.

Вещества, используемые для борьбы с сорняками, носят название гербицидов (от лат. herba — трава, caedo — убиваю).

Широкую известность имеют гербициды, получаемые на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), имеющей следующее строение:

$$Cl-C_6H_3(Cl)-O-CH_2-C(=O)OH$$

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота

Сочетание фенила с кислородом C_6H_5O— называется феноксигруппой. Если учесть, что в феноксигруппе еще содержатся два атома хлора, заместившие атомы водорода в положениях 2 и 4, то станет понятным название «2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота».

В качестве гербицидов используются соли и другие производные этой кислоты, например натриевая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (составьте ее структурную формулу).

Эти вещества чаще всего применяются для уничтожения двудольных сорняков в посевах зерновых культур.

К числу известных гербицидов относится также препарат 2М-4Х. Он представляет собой натриевую соль 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты и отличается по строению от натриевой соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты наличием метильной группы вместо одного атома хлора в фенильном радикале. Составьте структурную формулу этого вещества.

Для борьбы с сорной растительностью в сельском хозяйстве применяются и другие гербициды.

Первым способом, который человек использовал для получения уксусной кислоты, был естественный процесс скисания виноградного вина. Под действием фермента бактерий спирт окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту:

$$CH_3—CH_2—OH + O_2 \rightarrow CH_3—COOH + H_2O$$

Позднее, с развитием техники переработки природных веществ, был найден способ получения уксусной кислоты при термическом разложении древесины. В жидких продуктах, образующихся при этом процессе, содержатся метиловый спирт, ацетон и уксусная кислота. Кислоту можно выделить из этой смеси в виде соли (например, кальциевой), из которой далее уже нетрудно снова получить кислоту.

Синтетический способ получения кислоты заключается в окислении ацетальдегида (уксусного альдегида) кислородом воздуха в присутствии катализатора:

$$2CH_3—C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix} + O_2 \longrightarrow 2CH_3—C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow OH}\end{matrix}$$

Вспомните, как в промышленности получают необходимый для этой реакции ацетальдегид. Если принять, что ацетилен получают из метана, то всю цепь последовательных превращений, ведущих от природного сырья к уксусной кислоте, можно выразить такой схемой:

$$CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3—C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix} \longrightarrow CH_3—C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow OH}\end{matrix}$$

В настоящее время наиболее перспективным считается получение уксусной кислоты окислением бутана кислородом воздуха:

$$2CH_3—CH_2 \vdots CH_2—CH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$$

При реакции образуется смесь веществ, из которой выделяют целевой продукт — уксусную кислоту.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты. Из высших предельных одноосновных карбоновых кислот наиболее важными явля-

ются пальмитиновая кислота $CH_3-(CH_2)_{14}-C\begin{matrix} O \\ // \\ \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$ и стеариновая кислота $CH_3-(CH_2)_{16}-C\begin{matrix} O \\ // \\ \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$ В виде сложных эфиров глицерина они входят в состав растительных и животных жиров.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты — это твердые вещества, белого цвета, нерастворимые в воде. Углеводородные радикалы в их молекулах содержат неразветвленную цепь из 15 и 17 атомов углерода, соединенных σ-связями (рис. 47).

Этим кислотам свойственны те же реакции, что и другим карбоновым кислотам. Например, при взаимодействии с растворами щелочи, карбоната натрия они образуют соли:

$$C_{15}H_{31}COOH + NaOH \longrightarrow C_{15}H_{31}COONa + H_2O$$

$$2C_{17}H_{35}COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2C_{17}H_{35}COONa + H_2O + CO_2.$$

Натриевые соли этих кислот (пальмиаты и стеараты) растворимы в воде. Они обладают моющим действием и составляют основную часть обычного твердого мыла.

Калиевые соли образуют жидкое мыло, часто используемое в медицине.

Из карбоновых солей, содержащихся в мыле, можно снова получить кислоты, действуя на водный раствор их сильной кислотой, например:

$$C_{17}H_{35}COO^- + Na^+ + H^+ + HSO_4^- \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + Na^+ + HSO_4^-$$

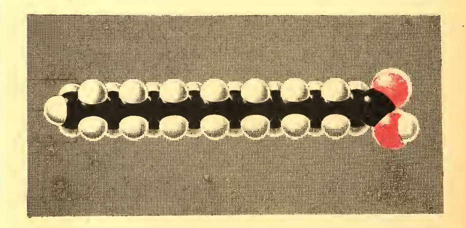


Рис. 47. Модель молекулы пальмитииовой кислоты.

Кальциевые и магниевые соли высших карбоновых кислот в воде не растворяются. Образованием этих солей, выпадающих в осадок, объясняется, почему мыло утрачивает моющее действие в жесткой воде.

Составьте формулы нерастворимых солей стеариновой кислоты по аналогии с приведенными выше формулами.

Ввиду высокого моющего действия растворимые соли высших карбоновых кислот используются для производства различных сортов мыла.

Олеиновая кислота как представитель непредельных одноосновных карбоновых кислот. Существуют кислоты, в углеводородном радикале которых имеются одна или несколько двойных связей между атомами углерода.

Гомологический ряд непредельных кислот с одной двойной связью в молекуле начинается акриловой кислотой $CH_2=CH-C\begin{array}{l}{/\!\!/ O}\\ {\backslash OH}\end{array}$, которую можно рассматривать как производное пропилена. Более подробно рассмотрим одну из высших непредельных кислот — олеиновую кислоту $C_{17}H_{33}COOH$, или

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

Наряду с пальмитиновой и стеариновой кислотами она в виде сложного эфира глицерина входит в состав жиров.

В молекуле олеиновой кислоты в середине цепи имеется двойная связь. Изменение в строении сказалось на свойствах вещества: в отличие от стеариновой кислоты олеиновая кислота — жидкость.

Причина этого в следующем. Из-за наличия двойной связи в углеводородном радикале молекулы здесь возможна *цис-транс*-изомерия:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} H\quad\;\; H \\ \backslash\;\;\; / \\ C=C \\ / \quad\;\; \backslash \\ CH_3-(CH_2)_7 \quad\quad (CH_2)_7-C\begin{array}{l}{/\!\!/ O}\\ {\backslash OH}\end{array} \end{array} & и & \begin{array}{c} H \quad\;\; (CH_2)_7-C\begin{array}{l}{/\!\!/ O}\\ {\backslash OH}\end{array} \\ \backslash\;\;\; / \\ C=C \\ / \quad\;\; \backslash \\ CH_3-(CH_2)_7 \quad\quad H \end{array} \end{array}$$

цис-изомер   *транс*-изомер

Олеиновая кислота — *цис*-изомер. Форма молекул у нее такова, что силы взаимодействия между молекулами сравнительно невелики и вещество оказывается жидким. Молекулы *транс*-изомера более вытянутые, они могут плотнее примыкать друг к другу, силы взаимодействия между ними больше, и вещество оказывается твердым — это элаидиновая кислота.

Так как наряду с карбоксильной группой олеиновая кислота имеет двойную связь, то она дает не только реакции, харак-

терные для кнслот, но и реакцнн непредельных соедннений, т. е. обладает *двойственной химической функцией* (кнслот и непредельных углеводородов). Так, например, по месту двойной связн она может прнсоединять бром н водород. В последнем случае оленновая кислота превращается в стеариновую кнслоту:

$$C_{17}H_{33}-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + H_2 \longrightarrow C_{17}H_{35}-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$$

?

20. Какнмн эксперимеитальнымн фактами можио подтвердить, что уксусная кнслота является кнслотой слабой?

21. Составьте уравиення реакций получеиня уксусной кислоты, исходя: а) из карбоната кальцня, б) нз метана.

22. Как, исходя нз этана, получить: а) простой эфнр, б) сложный эфнр? Прнведнте уравнення реакцнй.

23. Как бы вы предложнлн получнть уксусиую кнслоту на основе использовання этилеиа? Прнведнте уравнення реакцнй.

24. Напншнте иоииые уравнення реакцнй: а) стеарата натрня с серной кнслотой, б) пальмната натрня с гндрокарбонатом кальция. Какое явление объясияет последияя реакцня?

25. Как повыснть моющее действне мыла в жесткой воде? Ответ пояснните.

26. Присоедннение бромоводорода к акрнловой кнслоте $CH_2=CH-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ по месту двойной связн $C=C$ ндет вопрекн правилу Марковникова. Составьте уравиеине реакцнн. Дайте поясненне.

27. Объяснnте, почему в молекуле начальиого члена ряда непредельных одноосновных кнслот ие может быть менее трех атомов углерода. Составьте уравнення тех реакций, в которые, по вашему мненню, может вступать эта кнслота.

28. Олениовая кнслота обесцвечнвает бромную воду. Составьте уравненне реакции.

Проделайте дома доступные опыты с уксусной кнслотой, напрнмер: а) проверьте действне на мел, соду, некоторые металлы; б) нзменяет лн она окраску некоторых растнтельных соков; в) устаиовнте, при каком разбавлеинн ощущается еще кислый вкус уксуса.

§ 31. Связь между углеводородами, спиртами, альдегидами и кислотами

Мы уже проследнлн генетнческую связь между углеводородамн н спнртамн. Углеводороды можно превратить в галогенпроизводные, а из галогенпронзводных получнть спирты. Изучая последующне классы соедннеиннй, мы узналн, что из спнртов можно получнть альдегнды, а нз альдегндов — карбоновые кислоты. Таким образом, все рассмотренные классы соедннеиннй — от углеводородов до кнслот — находятся в тесной генетнческой связн и представляют собой как бы ступенн постепенного усложнення органнческнх соедннений.

Спнрты, альдегнды и карбоновые кнслоты вместе с тем можно рассматрнвать как продукты последовательного окисления углеводородов. Еслн сравннть состав этих соедннеинй, напрн-

мер: CH_4, CH_3OH, $H-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ и $H-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, то можно увидеть, что в них возрастает (в процентах) содержание кислорода, т. е. происходит все большее окисление вещества. Этот же вывод можно сделать на основе электронной теории: при превращении молекулы метана в молекулу спирта один валентный электрон атома углерода смещается по направлению к атому кислорода, при образовании молекулы альдегида атом кислорода смещает к себе два электрона от атома углерода, в молекуле муравьиной кислоты уже три электрона смещаются к атомам кислорода, т. е. происходит все более сильное окисление атома углерода. Легко видеть, что дальнейшее окисление приведет к образованию оксида углерода (IV), в молекуле которого все валентные электроны атома углерода будут смещены в сторону атомов кислорода.

Рассмотренными классами соединений далеко не исчерпывается круг органических веществ. Разнообразные превращения кислот и других веществ ведут к появлению все новых классов и, таким образом, к дальнейшему развитию многообразия органических соединений. Все эти многочисленные соединения можно рассматривать, следовательно, как производные класса органических веществ — углеводородов. А так как углеводороды в свою очередь могут быть получены из углерода и водорода или из неорганических веществ, то, следовательно, между всеми веществами природы — неорганическими и органическими — существует генетическая связь, единство.

? ▲

29. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

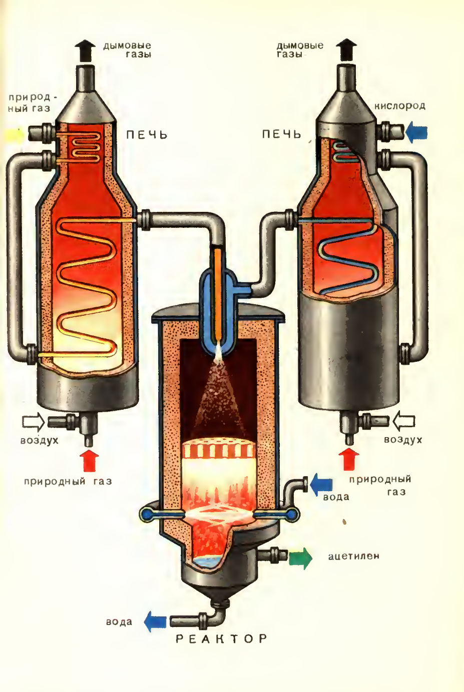
$$C \rightarrow CH_4 \rightarrow ? \rightarrow CH_3OH \rightarrow ? \rightarrow H-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

30. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

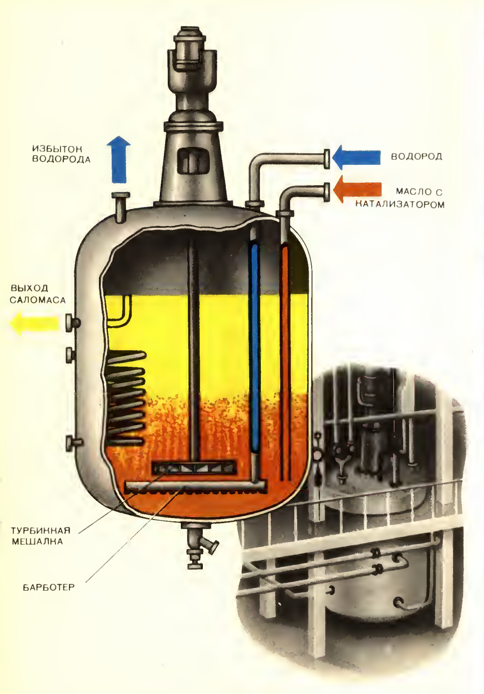
$$C_2H_6 \xrightarrow{+Br_2} C_2H_5Br \xrightarrow{+H_2O} C_2H_5OH \xrightarrow{+O_2} CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \xrightarrow{+O_2} CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

31. В лаборатории часто кислоты получают непосредственным окислением спиртов, минуя стадию выделения альдегида. Составьте уравнения реакций получения: а) уксусной кислоты, б) пропионовой кислоты окислением соответствующих спиртов.

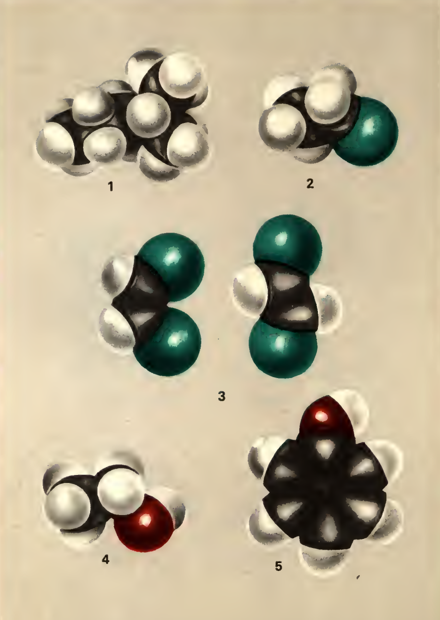
32. Составьте схему классификации всех известных вам неорганических и органических кислот по различным признакам. Приведите примеры.



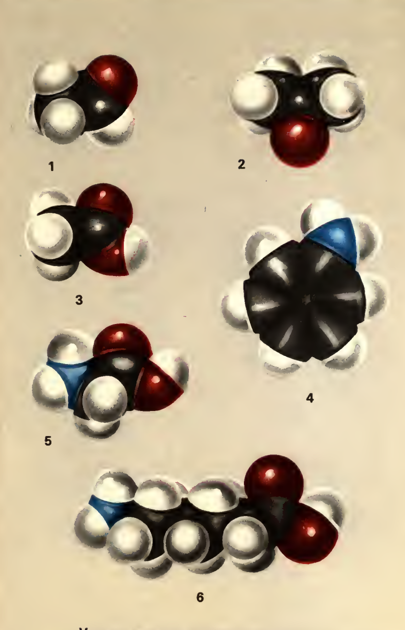
Промышленная установка для получения ацетилена из метана.



Автоклав для гидрирования жиров.



Модели молекул органических веществ:
1 — изогексана; *2* — хлорэтана; *3* — *цис-* и *транс-*изомеров дихлорэтилена; *4* — этилового спирта; *5* — фенола.



Модели молекул органических веществ:

1 — ацетальдегида; *2* — ацетона; *3* — уксусной кислоты; *4* — анилина; *5* — аминоуксусной кислоты; *6* — аминокапроновой кислоты.

33. Из числа веществ, формулы которых даны ниже, выпишите отдельно: а) формулы веществ-гомологов, б) формулы изомерных веществ:

$CH_3{-}CH_2{-}OH$ $\qquad$ $CH_3{-}CH_2{-}CHO$ $\qquad$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}COOH$ $\qquad$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$

$(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}OH$ $\qquad$ $CH_2(CH_3){-}CHO$ $\qquad$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

$CH_3{-}CH(CH_3){-}COOH$ $\qquad$ CH_3OH

34. Как осуществить следующие превращения: $CH_4 \rightarrow ? \rightarrow ? \rightarrow CH_3COOH$? Составьте уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

35. У каких веществ, формулы которых приведены ниже, возможна *цис-транс*-изомерия:

а) $CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$; б) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$; в) $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$;

г) $HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH$? Напишите формулы *цис-* и *транс*-изомеров.

36. В каких из веществ, формулы которых приведены ниже, образуются водородные связи между молекулами: а) C_6H_6; б) C_6H_5OH; в) C_6H_{14}; г) $HOCH_2{-}CH_2OH$; д) $HCOOH$? Как это сказывается на свойствах веществ?

37. Какие из веществ, указанных ниже, будут реагировать: а) с натрием, б) с едким натром? Составьте уравнения реакций:

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CHO$ $\qquad$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ $\qquad$ C_6H_5OH (фенол)

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ $\qquad$ $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$

$CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CHO$ $\qquad$ $HO{-}C_6H_4{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ (орто-)

38. Какие реакции следует осуществить, чтобы, исходя из гептана, получить бензойную кислоту $C_6H_5{-}COOH$? Приведите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

8. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

При изучении кислот мы неоднократно встречались с их производными — сложными эфирами. Рассмотрим этот класс соединений более углубленно и ознакомимся с химией жиров как биологически важных веществ, принадлежащих к этому классу.

§ 32. Сложные эфиры

Получение и строение сложных эфиров. Мы уже знаем, что сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот со спиртами. В общем виде получение их может быть выражено уравнением:

$$\underset{\text{Кислота}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}} + \underset{\text{Спирт}}{H-O-R_1} \longrightarrow \underset{\text{Сложный эфир}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-R_1\end{matrix}} + H_2O$$

● Реакции кислот со спиртами, ведущие к образованию сложных эфиров, называются *реакциями этерификации* (aether — эфир). Часто они проводятся в присутствии сильных минеральных кислот, так как ионы водорода оказывают каталитическое действие.

Названия сложных эфиров образуются из названий соответствующих кислот и спиртов, например: метиловый эфир уксусной кислоты $CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-CH_3\end{matrix}$, этиловый эфир муравьиной кислоты $H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5\end{matrix}$ и т. д.

Так как атом водорода функциональной группы в кислотах подвижнее, чем в спиртах, можно предположить, что при реакции этерификации водород должен отщепляться от молекулы кислоты, а гидроксильная группа — от молекулы спирта и что изображенная выше схема реакции ошибочна. Как в действительности идет реакция, установлено при помощи меченых атомов.

На карбоновую кислоту действовали спиртом, который вместо обычного кислорода содержал тяжелый изотоп его массой 18:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-H\end{matrix} + H-{}^{18}O-CH_3 \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow {}^{18}O-CH_3\end{matrix} + H-O-H$$

После проведения реакции тяжелый изотоп кислорода был обнаружен в сложном эфире. Это значит, что при реакции этерификации от молекулы спирта отделяется не гидроксильная группа, а только атом водорода, гидроксильная же группа отделяется от молекулы кислоты.

Реакция этерификации не сводится к отщеплению элементов воды от молекул спирта и кислоты и соединению образующихся частиц. Выше охарактеризован лишь итог реакции. Механизм ее значительно сложнее, он рассматривается в более полных курсах органической химии.

Физические свойства и нахождение в природе. Сложные эфиры одноосновных карбоновых кислот — это обычно жидкости с приятным запахом. Этиловый эфир муравьиной кислоты имеет запах рома, бутиловый эфир масляной кислоты напоминает запах ананаса и т. д.

Приятный аромат цветов, плодов и ягод в значительной степени обусловлен присутствием в них тех или иных сложных эфиров.

Это свойство эфиров находит и практическое применение. Синтетические сложные эфиры в виде фруктовых эссенций используются наряду с другими душистыми веществами в производстве фруктовых вод, кондитерских изделий, при изготовлении духов и одеколонов. Некоторые из сложных эфиров (например, этиловый эфир уксусной кислоты) находят применение в качестве растворителей.

Химические свойства. Важнейшим химическим свойством сложных эфиров является взаимодействие их с водой. Если какой-либо эфир, например этиловый эфир уксусной кислоты, нагревать с водой в присутствии неорганической кислоты, то образуются уксусная кислота и этиловый спирт:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5\end{matrix} + H_2O \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + C_2H_5OH$$

Такая реакция называется *гидролизом.* Она противоположна реакции образования сложного эфира. Поэтому если нагревать смесь спирта и карбоновой кислоты, то происходит не только реакция этерификации, но и реакция гидролиза образующегося эфира. Это значит, что реакция этерификации обратима. Скорость обратного процесса при этерификации возрастает по мере того, как увеличивается количество эфира и воды в смеси. Наконец, скорости реакций этерификации и гидролиза становятся равными. Наступает химическое равновесие, и количество эфира в смеси практически более не увеличивается.

В общем виде уравнение выразится так:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + HO-R_1 \rightleftharpoons R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-R_1\end{matrix} + H_2O$$

Чтобы сместить равновесие этой реакции в сторону образования сложного эфира, надо помешать образующимся веществам реагировать друг с другом, например отгонять эфир из смеси веществ или связывать образующуюся воду водоотнимающими веществами.

Если же, наоборот, требуется гидролизовать эфир, т. е. разложить его водой на кислоту и спирт, можно проводить реакцию в присутствии щелочи. Она будет превращать кислоту в соль и тем самым устранять возможность ее реакции со спиртом. Далее из соли легко получить нужную кислоту.

1. Составьте уравнения реакций этерификации между: а) уксусной кислотой и 3-метилбутанолом-1, б) масляной кислотой и пропанолом-1. Что можно сказать о свойствах образующихся эфиров?

2. Дайте названия следующим эфирам: а) $C_2H_5-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$ этил эфр пропил к-ты

б) $HCOOC_3H_7$.

3. Составьте уравнения реакций получения: а) метилового эфира муравьиной кислоты, исходя из метана; б) этилового эфира уксусной кислоты, исходя из этилена.

4. Метиловый эфир метилакриловой (метакриловой) кислоты, имеющей строение $CH_2=\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-COOH$, легко полимеризуется в высокомолекулярный продукт, известный под названием органического стекла. Составьте: а) уравнение реакции получения данного эфира, исходя из метакриловой кислоты и метилового спирта; б) уравнение реакции полимеризации эфира, зная, что полимеризация идет по месту двойной связи между атомами углерода.

5. Ранее мы встречались с изомерией между спиртами и простыми эфирами. Подобно этому, существует изомерия между одноосновными карбоновыми кислотами и сложными эфирами (при одинаковом числе атомов

углерода в молекуле). Составьте формулы всех изомерных кислот и сложных эфиров, отвечающих формуле $C_5H_{10}O_2$.

6. Имеются два изомерных вещества, плотность паров которых по водороду равна 30. Одно из них при гидролизе дает два кислородсодержащих вещества, другое легко вступает со спиртами в реакцию этерификации. Напишите структурные формулы этих веществ и уравнения реакций, о которых здесь идет речь.

7. Вещество представляет собой бесцветную жидкость и имеет молекулярную формулу $C_3H_6O_2$. С металлическим натрием оно не реагирует, но при нагревании с раствором едкого натра дает соль — ацетат натрия. К какому классу соединений это вещество относится? Составьте его структурную формулу и уравнения реакций получения из него ацетата натрия.

§ 33. Жиры 5 1 (2)

✓ **Жиры в природе. Физические свойства.** Жиры широко распространены в природе. Наряду с углеводами и белками они входят в состав всех растительных и животных организмов и составляют одну из основных частей нашей пищи.

Животные жиры, как правило, твердые вещества. Растительные жиры чаще бывают жидкими, их называют еще маслами[1].

Все жиры легче воды. В воде они нерастворимы, но хорошо растворяются во многих органических растворителях (дихлорэтане, бензине).

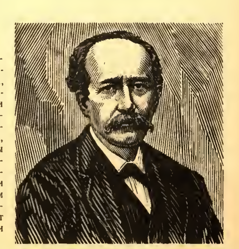
✓ **Строение жиров.** Строение жиров было установлено благодаря трудам французских химиков Шевреля и Бертло. Нагревая

[1] Известны, однако, как жидкие жиры животного происхождения (например, рыбий жир), так и твердые растительные масла (например, кокосовое масло).

Марселен Пьер Эжен БЕРТЛО

(1827—1907)

Один из крупнейших французских химиков-органиков. Синтезировал огромное число органических соединений, среди них метан (реакцией сероводорода с сероуглеродом), ацетилен (непосредственным соединением углерода с водородом), бензол (из ацетилена), этиловый спирт (из этилена), муравьиную кислоту (соль кислоты взаимодействием едкого кали с оксидом углерода (II)), жиры (нагреванием глицерина с соответствующими кислотами) и др. Присоединением водорода к ацетилену получил этилен и затем этан. Много работ выполнил по термохимии, агрономии и истории химии.



жиры с водой (в присутствии щелочи), Шеврель еще в начале XIX в. установил, что, присоединяя воду, они разлагаются на глицерин и карбоновые кислоты — стеариновую, олеиновую и др. Бертло (1854 г.) осуществил обратную реакцию. Он нагревал смесь глицерина с кислотами и получил при этом вещества, аналогичные жирам.

Очевидно, Шеврель провел реакцию гидролиза сложного эфира, а Бертло осуществил реакцию этерификации, т. е. синтез сложного эфира. На основании этих данных легко прийти к выводу о строении жиров.

Жиры — это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и карбоновых кислот.

Такие эфиры чаще всего образуются не с одной какой-либо кислотой, а с разными кислотами, что можно выразить следующим уравнением:

$$\begin{array}{l} CH_2-OH + HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_I \\ | \\ CH-OH + HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_{II} \\ | \\ CH_2-OH + HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_{III} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_I \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_{II} \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_{III} \end{array} + 3H_2O$$

В большинстве случаев жиры образованы высшими предельными и непредельными карбоновыми кислотами, главным образом пальмитиновой $C_{15}H_{31}$—COOH, стеариновой $C_{17}H_{35}$—COOH, олеиновой $C_{17}H_{33}$—COOH, линолевой $C_{17}H_{31}$—COOH и некоторыми другими. В меньшей степени в образовании жиров участвуют низшие кислоты. Встречаются, например, масляная кислота C_3H_7—COOH (в сливочном масле), капроновая кислота C_5H_{11}—COOH и др.

Показательно, что природные жиры образованы, как правило, кислотами, имеющими четное число атомов углерода в молекуле и неразветвленную углеводородную цепь.

Жиры, образованные преимущественно предельными кислотами, твердые (говяжий жир, бараний жир). С повышением содержания непредельных кислот температура плавления жиров понижается, они становятся более легкоплавкими (свиное сало, сливочное масло). Жидкие жиры образованы главным образом непредельными кислотами (льняное, подсолнечное и другие масла).

Химические свойства. Химические свойства жиров определяются принадлежностью их к классу сложных эфиров. Поэтому наиболее характерная для них реакция — гидролиз.

Реакция гидролиза жиров, как и других сложных эфиров, обратима. Выразим это упрощенным уравнением:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \end{array} + \begin{array}{l} HO-H \\ \\ HO-H \\ \\ HO-H \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3R-C\begin{array}{l} {/\!\!/}O \\ \backslash OH \end{array}$$

Какие условия, по-вашему, могут способствовать сдвигу равновесия в сторону образования глицерина и карбоновой кислоты?

С гидролизом связаны превращения жиров пищи в организме. Под влиянием ферментов поджелудочного и кишечного сока они расщепляются в тонких кишках на глицерин и кислоты. Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника и снова образуют жир, свойственный уже данному организму. В процессе обмена веществ в клетках жиры снова подвергаются гидролизу и затем постепенному окислению до оксида углерода (IV) и воды. Экзотермические реакции окисления дают организму энергию, необходимую для жизнедеятельности.

Гидролиз жиров в технике. Реакция гидролиза используется в технике для получения из жиров глицерина, карбоновых кислот, мыла.

Глицерин и кислоты получают путем нагревания жира с водой в автоклавах.

Для получения мыла кислоты нагревают с раствором соды (составьте уравнение происходящей при этом реакции). Чтобы выделить образующееся мыло, в раствор добавляют хлорид натрия, при этом мыло всплывает наверх в виде плотного слоя — ядра. Из этой массы готовят так называемое ядровое мыло — обычные сорта хозяйственного мыла.

Для получения туалетного мыла ядровое мыло высушивают, смешивают с красящими и душистыми веществами, подвергают пластической обработке и штампуют в куски нужной формы. Существуют и способы прямого получения туалетного мыла из кислот.

Гидрирование жиров. Для получения мыла и других веществ требуются преимущественно твердые жиры. Между тем они являются весьма ценным продуктом питания. Поэтому давно возникла мысль превращать более дешевые растительные масла в твердые жиры, которые затем можно было бы подвергать той или иной технической переработке.

Вспомним, что жидкие жиры отличаются от твердых непредельностью своего состава — наличием двойных связей в углеводородных радикалах. Значит, подобно тому как жидкие непредельные кислоты могут быть превращены в твердые путем присо-

единения к ним водорода, таким же путем можно превратить жидкие жиры в твердые.

Сущность способа заключается в том, что через нагретую смесь масла с тонко измельченным катализатором (никелевым или медно-никелевым) пропускают водород под давлением (см. цветной рисунок II). Водород присоединяется по месту двойных связей в углеводородных радикалах, и масло превращается в твердый жир, например:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\ | \\ CH\ -O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3+3H_2\longrightarrow \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ \longrightarrow CH\ -O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \end{array}$$

В промышленности процесс гидрирования осуществляют в ряде последовательно соединенных автоклавов по непрерывному методу. Проходя через систему автоклавов, жир подвергается все большему гидрированию; в результате он получается в виде массы, похожей по своей консистенции на сало. Поэтому гидри-

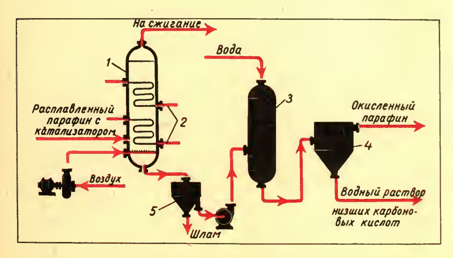


Рис. 48. Схема промышленного получения карбоновых кислот окислением парафина:
1 — окислительная колонна; 2 — змеевики; 3 — промывная колонна; 4 — сепаратор; 5 — отстойник.

рованное масло называют еще *саломасом*. От катализатора саломас отделяется при помощи фильтрования.

Гидрированный жир — полноценный продукт для производства мыла, а при использовании определенных сортов масел и для употребления в пищу, например в составе маргарина.

Синтетические моющие вещества. Производство мыла требует большого расхода жиров. Между тем жиры — ценнейший продукт питания. Чтобы сберечь их для народного потребления, мыло следует получать из непищевого сырья. Органическая химия предоставляет такие возможности.

Вспомним, что в состав мыла входят соли карбоновых кислот. Сейчас такие кислоты получают в промышленности окислением углеводородов, входящих в состав парафина. Процесс ведут в аппаратах колонного типа, продувая через расплавленную смесь углеводородов воздух при температуре около 120°С в присутствии соединений марганца в качестве катализатора (рис. 48). При этом происходит разрыв, как бы крекинг, молекул углеводородов и окисление образующихся концевых групп в карбоксильные, например:

$$2CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2 \vdots CH_2-(CH_2)_{14}-CH_3+5O_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 4CH_3-(CH_2)_{14}-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}} \quad +2H_2O$$

В результате образуется смесь различных кислот и других кислородсодержащих соединений, которую подвергают разделению. Нейтрализацией кислот получают соли. Эти соли (в смеси с наполнителем) идут на производство туалетного и хозяйственного мыла.

Мыла, получаемые из синтетических кислот, будучи аналогичны по своей химической природе обычным мылам, обладают и их недостатками, например они плохо моют в жесткой воде. Поэтому сейчас развивается производство моющих средств другого типа.

Один из видов синтетических моющих средств представляет собой соль кислых сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты. Схему получения его в общем виде можно представить так:

$$R-CH_2-\boxed{OH+H}O-SO_2-OH \longrightarrow R-CH_2-O-SO_2-OH+H_2O$$

Кислый сложный эфир спирта и серной кислоты

$$R-CH_2-O-SO_2-OH+NaOH \longrightarrow R-CH_2-O-SO_2-ONa+H_2O$$

Натриевая соль сложного эфира

По строению такие соли сходны с солями, составляющими обычное мыло: они также состоят из нерастворимой в воде длинной углеводородной цепи и растворимой функциональной группы атомов. Поэтому они, как и мыла, поверхностно-активны и обладают хорошим моющим действием. В отличие от обычного мыла такие вещества не утрачивают моющих свойств в жесткой воде, так как образующиеся при этом кальциевые и магниевые соли оказываются растворимыми и, следовательно, поверхностно-активное вещество остается в воде, а не выпадает в осадок.

Синтетические моющие вещества входят в состав широко известных стиральных порошков «Астра», «Лотос», «Эра» и др.

Производство синтетических моющих средств — одно из особенно быстро развивающихся направлений современной промышленности органической химии.

Моющие средства в процессе их использования не подвергаются разрушению; поступая со сточными водами в водоемы, они могут загрязнять окружающую среду. Поэтому, создавая новые препараты, стремятся обеспечить не только высокие моющие свойства, но и биоразлагаемость этих веществ — последующее уничтожение их в природе некоторыми видами микроорганизмов в процессе жизнедеятельности.

? 8. Как было установлено строение жиров? Составьте уравнения реакций, осуществленных Шеврелем и Бертло.

▲ 9. Какое существует различие в строении твердых и жидких жиров?

10. Напишите структурную формулу сложного эфира, образованного глицерином с масляной, олеиновой и стеариновой кислотами.

11. Зная, что олеиновая кислота имеет *цис*-строение, объясните, почему жиры, образованные этой кислотой, являются жидкими.

12. Как химическим способом отличить льняное масло от смазочного масла, получаемого при перегонке нефти?

13. Составьте уравнение реакции окисления триаконтана $C_{30}H_{62}$, считая, что при этом образуется одноосновная предельная кислота с 15 атомами углерода в молекуле.

14. При стирке белья в жесткой воде расход мыла значительно возрастает. Чем это объясняется?

15. Почему синтетические моющие вещества рассмотренного выше типа при растворении в жесткой воде образуют столь же обильную пену, что и при растворении в мягкой воде?

■ Проделайте дома следующие опыты: а) выведите при помощи бензина жирные пятна с одежды; б) сравните пенообразование обычного мыла и синтетического моющего порошка в жесткой воде; в) произведите смягчение воды добавкой соды и кипячением и проверьте результаты.

9. УГЛЕВОДЫ

Углеводы весьма распространены в природе и играют важную роль в жизни человека. Одни из них, например крахмал, относятся к основным питательным веществам; другие (целлюлоза, или клетчатка) идут на производство тканей, бумаги, искусственного волокна и т. д.

Название «углеводы» возникло потому, что первые изученные представители этого класса соединений состояли как бы из углерода и воды: они имели состав, выражающийся общей формулой $C_n(H_2O)_m$. Позднее, однако, были найдены углеводы, не отвечающие этой формуле, но, бесспорно, по другим признакам относящиеся к этому же классу веществ.

Одним из простейших углеводов является глюкоза.

§ 34. Глюкоза

Физические свойства и нахождение в природе. Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус («глюкос» — сладкий). Она встречается почти во всех органах растения: в плодах, корнях, листьях, цветах. Особенно много глюкозы в соке винограда и в спелых фруктах, ягодах. Глюкоза имеется в животных организмах. В крови человека содержится ее примерно 0,1%.

Строение глюкозы. Состав глюкозы выражается формулой $C_6H_{12}O_6$. Попытаемся выяснить строение этого углевода.

Так как в составе молекулы имеется кислород, то возникает вопрос: не содержит ли она уже известные нам функциональные группы атомов?

Поскольку в молекуле глюкозы сравнительно много кислородных атомов, можно высказать предположение прежде всего о принадлежности ее к многоатомным спиртам. Если раствор этого вещества прилить к свежеосажденному гидроксиду меди (II), образуется ярко-синий раствор, как это мы наблюдали в случае глицерина. Опыт, таким образом, подтверждает принадлежность глюкозы к многоатомным спиртам.

Но тогда возникает вопрос: сколько же гидроксильных групп содержится в молекуле?

Известен сложный эфир глюкозы, в молекуле которого содержится пять остатков уксусной кислоты. Из этого следует, что в молекуле углевода имеется пять гидроксильных групп. Этот факт уже объясняет, почему глюкоза хорошо растворяется в воде и имеет сладкий вкус.

Остается выяснить характер еще одного кислородного атома. Если раствор глюкозы нагреть с аммиачным раствором оксида серебра (I), то получится характерное «серебряное зеркало». Значит, шестой атом кислорода в молекуле вещества входит в состав альдегидной группы.

Чтобы составить полное представление о строении глюкозы, надо знать, как построен скелет молекулы. Поскольку все шесть атомов кислорода входят в состав функциональных групп, следовательно, атомы углерода, образующие скелет, соединены друг с другом непосредственно. Установлено, что цепь атомов углерода прямая, а не разветвленная. Наконец, учтем, что альдегидная группа может находиться только в конце неразветвленной углеродной цепи (почему?) и что гидроксильные группы могут быть устойчивы, находясь лишь у разных атомов углерода.

На основании всех этих данных химическое строение глюкозы мы можем выразить следующей формулой:

$$H-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Как видно, глюкоза одновременно и альдегид, и многоатомный спирт — она *альдегидоспирт*.

Химические свойства. Как показывает строение, глюкоза — вещество с двойственной химической функцией.

Как многоатомный спирт, глюкоза образует сложные эфиры.

Как альдегид, она может окисляться. С окислительным действием аммиачного раствора оксида серебра на глюкозу мы уже знакомы. Теперь мы можем составить уравнение этой реакции[1]:

$$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + Ag_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2Ag$$

Глюконовая кислота (спиртокислота)

Окислителем альдегидной группы глюкозы может служить и гидроксид меди (II). Если к небольшому количеству свежеосаж-

[1] В данной реакции образуются и другие продукты окисления.

денного гидроксида меди (II) прилить раствор глюкозы и смесь нагреть, то образуется красный оксид меди (I). Уравнение реакции окисления глюкозы гидроксидом меди аналогично тому, которое мы писали для альдегидов.

Альдегидная группа глюкозы может быть восстановлена. Тогда образуется шестиатомный спирт:

$$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$$

Важным химическим свойством глюкозы является брожение ее под действием органических катализаторов — ферментов, вырабатываемых микроорганизмами.

Известно несколько видов брожения. С одним из них — *спиртовым брожением* — мы частично знакомились, когда рассматривали способы получения этилового спирта. Химизм спиртового брожения, идущего под действием фермента дрожжей, очень сложный. Суммарно он выражается уравнением:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Под действием фермента молочнокислых бактерий происходит *молочнокислое брожение глюкозы*. Оно может быть выражено уравнением:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Молочная кислота

Образующаяся молочная кислота — соединение с двойственной химической функцией, в ней сочетаются свойства спирта и карбоновой кислоты.

Процесс образования молочной кислоты происходит при скисании молока. Появление кислоты в молоке можно установить при помощи лакмуса.

Молочнокислое брожение имеет большое значение в переработке сельскохозяйственных продуктов. С ним связано получение целого ряда молочных продуктов: простоквашн, творога, сметаны, сыра. Молочная кислота образуется в процессе квашения капусты, силосования кормов и выполняет при этом консервирующую роль. Накапливаясь в плотно уложенной силосуемой массе, она способствует созданию кислотной среды, в которой не могут развиваться процессы гниения белков и другие вредные химические превращения; это ведет к получению доброкачественного, высокопитательного, сочного корма для скота.

Применение глюкозы. Глюкоза — ценное питательное вещество. Как вам известно из курса биологии, крахмал пищи в пищеварительном тракте превращается в глюкозу, которая кровью разносится по всем тканям и клеткам организма. В клетках происходит окисление глюкозы. Этот процесс идет последовательно через целый ряд стадий и сопровождается выделением энергии.

Конечные продукты окисления глюкозы — оксид углерода (IV) и вода:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Так как реакции окисления идут ступенчато, то происходит и постепенное освобождение энергии, заключенной в окисляющихся веществах. Частично эта энергия выделяется в виде теплоты, бо́льшая же часть ее идет на синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), являющейся универсальным аккумулятором энергии в организме. За счет энергии, выделяемой АТФ при последующем распаде, организм осуществляет свои многообразные функции (сокращение мышц, секреция, синтез вещества и т. д.).

Как вещество, легко усваиваемое организмом и дающее ему энергию, глюкоза находит и непосредственное применение в качестве укрепляющего лечебного средства. Сладкий вкус обусловил применение ее в кондитерском деле (в составе патоки) при изготовлении мармелада, карамели, пряников и т. д. Как восстановитель, она используется при изготовлении зеркал и елочных украшений (серебрение). В текстильной промышленности глюкоза применяется для отделки тканей. Брожением глюкозы могут быть получены молочная кислота и другие продукты.

В технике глюкозу получают из более сложных углеводов, преимущественно из крахмала, нагревая его с водой в присутствии катализаторов — минеральных кислот.

Фруктоза как изомер глюкозы. Известен ряд других углеводов, изомерных глюкозе, имеющих молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$. Представителем их является, например, фруктоза:

$$CH_2OH{-}CHOH{-}CHOH{-}CHOH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2OH$$

Как показывает строение, фруктоза — кетоноспирт. Она содержится в сладких плодах, равные количества фруктозы и глюкозы составляют основную часть пчелиного меда.

Фруктоза слаще глюкозы и обыкновенного сахара.

? ▲ 1. Как объяснить, почему одноатомные спирты и одноосновные карбоновые кислоты, содержащие, подобно глюкозе, шесть атомов углерода в молекуле, в воде нерастворимы, а глюкоза в воде хорошо растворяется?

2. На основании каких опытов можно сделать заключение о строении глюкозы? Опишите их.

3. Составьте уравнения реакций: а) окисления глюкозы гидроксидом меди (II), б) восстановления глюкозы в шестиатомный спирт.

4. Сколько граммов карбоната кальция получится, если оксид углерода (IV), образующийся при брожении 1 моль глюкозы, поглотить известковой водой?

5. Какой объем оксида углерода (IV) образуется при полном окислении глюкозы в количестве 1 моль?

6. Как распознать при помощи одного и того же реактива: а) глицерин, б) альдегид, в) уксусную кислоту, г) глюкозу? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

7. Учитывая, что молочная кислота обладает свойствами спирта и кислоты, составьте уравнения реакций ее: а) с натрием, б) с едким натром.

§ 35. Сахароза

Физические свойства и нахождение в природе. Сахароза хорошо известна нам в виде обычного сахара. Она представляет собой бесцветные кристаллы сладкого вкуса, очень хорошо растворима в воде. Температура плавления сахарозы 160°C; при застывании расплавленной сахарозы образуется аморфная прозрачная масса — карамель.

Сахароза содержится во многих растениях: в соке березы, клена, в моркови, дыне. Особенно много ее в сахарной свекле и сахарном тростнике. Из этих растений и получают сахарозу.

Строение и химические свойства. Молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Сахароза имеет более сложное строение, чем глюкоза. Прежде всего проверим, содержит ли сахароза те функциональные группы, которые мы обнаружили в глюкозе.

Наличие гидроксильных групп в молекуле сахарозы легко подтверждается реакцией с гидроксидами металлов. Если раствор сахарозы прилить к гидроксиду меди (II), образуется ярко-синий раствор сахарата меди (вспомните глицерат меди).

Наличие альдегидной группы в сахарозе установить не удается: при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра (I) она не дает серебряного зеркала, при нагревании с гидроксидом меди (II) не образует красного оксида меди (I). Следовательно, сахароза в отличие от глюкозы не является альдегидом.

Важные данные для суждения о строении сахарозы можно получить на основе изучения ее реакции с водой. Прокипятим раствор сахарозы с несколькими каплями соляной или серной кислоты. Затем нейтрализуем кислоту щелочью и после этого нагреем раствор с гидроксидом меди (II). Образуется красный осадок. Очевидно, при кипячении раствора сахарозы появились молекулы с альдегидными группами, которые и восстановили гидроксид меди (II) до оксида меди (I). Изучение этой реакции показывает, что сахароза при каталитическом действии кислоты подвергается гидролизу, в результате чего образуются глюкоза и фруктоза:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Следовательно, можно считать, что молекула сахарозы состоит из соединенных друг с другом остатков глюкозы и фруктозы.

Изомеры сахарозы. Из числа изомеров сахарозы, имеющих молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$, отметим здесь мальтозу и лактозу.

Мальтоза получается из крахмала под действием солода. Она называется еще солодовым сахаром. При гидролизе она образует глюкозу:

$$\underset{\text{Мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке. Она обладает высокой питательностью. При гидролизе лактоза разлагается на глюкозу и галактозу — изомер глюкозы и фруктозы.

8. Как распознать растворы глюкозы и сахарозы, находящиеся в разных пробирках?

9. Как проверить, подвергается ли сахароза гидролизу в стакане сладкого чая?

10. Какое количество глюкозы а) в молях, б) в граммах можно получить при гидролизе 5 моль сахарозы? Что можно сказать о количестве образующейся при этом фруктозы?

11. Если к раствору сахарозы прилить «известковое молоко» (водную суспензию гидроксида кальция) и смесь взболтать, то происходит растворение осадка. Как объяснить это явление?

Проделайте дома следующие опыты: а) проследите за изменениями сахара при нагревании; б) определите растворимость сахара в воде при комнатной температуре.

Б6(2)

§ 36. Крахмал

Физические свойства и нахождение в природе. Крахмал представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде. В горячей воде он набухает и образует коллоидный раствор — клейстер.

Являясь продуктом усвоения оксида углерода (IV) зелеными (содержащими хлорофилл) клетками растений, крахмал чрезвычайно распространен в растительном мире. Клубни картофеля содержат около 20% крахмала, зерна пшеницы и кукурузы — около 70%, риса — около 80%.

Крахмал — одно из важнейших питательных веществ для человека.

Строение крахмала. Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ — природный полимер. Из курса биологии вы знаете, что образуется он в результате фотосинтетической деятельности растений при поглощении энергии солнечного излучения. Сначала из углекислого газа и воды в результате ряда процессов (вспомните основные из них) образуется глюкоза, что в общем виде может быть выражено таким уравнением:

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Из глюкозы синтезируется крахмал:

$$nC_6H_{12}O_6 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O$$

Как и в других высокомолекулярных веществах, макромолекулы в крахмале неодинаковы по размерам: в них входит разное число звеньев $C_6H_{10}O_5$ — от нескольких сотен до нескольких тысяч. Поэтому можно говорить лишь о некотором среднем значении n в формуле крахмала и о средней молекулярной массе его.

В отличие от многих других высокомолекулярных соединений молекулы крахмала различаются не только числом звеньев, но и своей структурой. Наряду с молекулами линейной структуры (рис. 49, *А*), средняя молекулярная масса которых не-

сколько сотен тысяч, имеются молекулы разветвленной структуры (рис. 49, *Б*), молекулярная масса которых достигает нескольких миллионов.

Химические свойства. С одним из свойств крахмала — способностью давать синюю окраску при взаимодействии с иодом — мы ознакомились при изучении галогенов. Эту окраску легко наблюдать, если поместить каплю раствора иода на срез картофеля или ломтик белого хлеба.

Рис. 49. Строение молекул крахмала.

Обладает ли крахмал свойствами только что изученных углеводов?

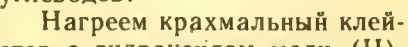
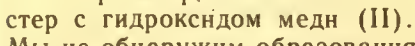
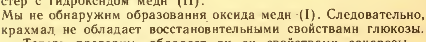
Нагреем крахмальный клейстер с гидроксидом меди (II). Мы не обнаружим образования оксида меди (I). Следовательно, крахмал не обладает восстановительными свойствами глюкозы.

Теперь проверим, обладает ли он свойствами сахарозы — может ли он подвергаться гидролизу. Прокипятим крахмальный клейстер с небольшим количеством серной кислоты, нейтрализуем раствор и затем попытаемся провести реакцию с гидроксидом меди (II). Образуется характерный осадок оксида меди (I).

Значит, при нагревании с водой в присутствии кислоты крахмал подвергается гидролизу, при этом образуется вещество, восстанавливающее гидроксид меди (II) в оксид меди (I).

Как установлено, процесс расщепления макромолекул крахмала водой идет постепенно. Сначала образуются промежуточные продукты с меньшей молекулярной массой, чем у крахмала, — декстрины, затем изомер сахарозы — мальтоза, конечным продуктом гидролиза является глюкоза.

Процесс образования глюкозы схематически можно изобразить так:

$$\cdots - C_6H_{10}O_5 - C_6H_{10}O_5 - C_6H_{10}O_5 - C_6H_{10}O_5 - \cdots \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$
$$H - OH \quad H - OH \quad H - OH \quad H - OH$$

или более кратко:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Реакцию превращения крахмала в глюкозу при каталитическом действии серной кислоты открыл в 1811 г. русский ученый

К. Кирхгоф. Разработанный им способ получения глюкозы в принципе используется и в настоящее время.

Применение крахмала и получение его из крахмалсодержащих продуктов. Крахмал является основным углеводом нашей пищи. В организме он, подобно жирам, сперва подвергается гидролизу. Этот процесс начинается уже при пережевывании пищи во рту под действием фермента, содержащегося в слюне. Далее гидролиз крахмала продолжается в желудке и кишечнике. Образующаяся глюкоза всасывается через стенки кишечника в кровь и поступает в печень, а оттуда на питание всех тканей организма.

Промежуточные продукты гидролиза крахмала (декстрины) легче усваиваются организмом, чем сам крахмал, так как состоят из меньших по размерам молекул и лучше растворяются в воде. Приготовление пищи часто связано именно с превращением крахмала в декстрины. Частичный гидролиз крахмала происходит, например, при варке картофеля, при выпечке хлеба. Образованием клейких декстринов объясняется, в частности, появление корки на хлебе и жареном картофеле.

Крахмал используется не только как продукт питания. В пищевой промышленности из него готовят глюкозу и патоку.

Для получения глюкозы крахмал нагревают с разбавленной серной кислотой в течение нескольких часов. Когда процесс гидролиза закончится, кислоту нейтрализуют мелом, образующийся осадок сульфата кальция отфильтровывают и раствор упаривают. При охлаждении раствора образуется кристаллическая глюкоза.

Если процесс гидролиза не доводить до конца, то в результате получается густая сладкая масса — смесь декстринов и глюкозы — патока. Она применяется в кондитерском деле для приготовления некоторых сортов конфет, мармелада, пряников и т. п. С патокой кондитерские изделия не кажутся приторно-сладкими, как приготовленные на чистом сахаре, и долго остаются мягкими.

Декстрины, получаемые из крахмала, используются в качестве клея. Крахмал применяется для крахмаления белья: под действием нагревания горячим утюгом он превращается в декстрины, которые склеивают волокна ткани и образуют плотную пленку, предохраняющую ткань от быстрого загрязнения.

Крахмал (в виде зерен злаков и картофеля) идет на производство этилового спирта. При этом процессе сначала его подвергают гидролизу под действием фермента, содержащегося в солоде, а продукт гидролиза затем сбраживают в присутствии дрожжей в спирт. Этиловый спирт, идущий на промышленные нужды (синтез каучука), получают синтетическим путем из этилена и гидролизом другого углевода — целлюлозы.

Крахмал получают чаще всего из картофеля. Картофель моют, затем измельчают на механических терках и измельченную массу промывают на ситах водой. Освободившиеся из клеток клубня мелкие зерна крахмала проходят с водой через сито и оседают на дне чана. Крахмал тщательно промывают, отделяют от воды и сушат.

12. Дайте характерпстнку крахмала как высокомолекулярного продукта.
13. На основаннн знаннй, полученных прн нзученнн курса общей бнологнн, охарактерпзуйте более подробно процесс фотоснитеза крахмала в растеннях.
14. Еслн учесть, что весь крахмал прн гндролнзе превращается в глюкозу, то больше нлн меньше по массе образуется глюкозы по сравненню с нсходным крахмалом? Дайте обоснованный ответ.
15. Как объясннть клеящее действне вареного картофеля?
16. Составьте уравнення реакцнй получення этнлового спнрта нз крахмала:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{(1)} C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{(2)} C_2H_5OH$$

Как называются реакцнн (1) н (2)?

17. Сок зеленого яблока дает реакцню с нодом. Сок спелого яблока восстанавлнвает аммначный раствор окснда серебра. Как объясннть этн явлення?

Проделайте дома следующне опыты: а) разбавьте в 10 раз водой немного нодной настойкн н полученным раствором нспытайте, содержат лн крахмал вареный картофель, белый хлеб, картофельная мука, нзмельченный рнс, пудра, зубной порошок н т. д.; б) прнготовьте крахмальный клейстер н проследнте за нзмененнем окраскн его с нодом прн нагреваннн н охлажденнн; в) накрахмальте кусочек тканн.

Б6(2)

§ 37. Целлюлоза

Нахождение в природе. Физические свойства. Целлюлоза, или клетчатка, входит в состав растений, образуя в них оболочки клеток. Отсюда происходит и ее название («целлула» — клетка). Целлюлоза придает растениям необходимую прочность и эластичность и является как бы их скелетом.

Волокна хлопка содержат до 98% целлюлозы; волокна льна и конопли также в основном состоят из целлюлозы; в древесине она составляет около 50%. Бумага, хлопчатобумажные ткани — это изделия из целлюлозы. Особенно чистыми образцами целлюлозы являются вата, полученная из очищенного хлопка, и фильтровальная (непроклеенная) бумага.

Выделенная из природных материалов, целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях.

Строение целлюлозы. Целлюлоза, как и крахмал, является природным полимером. Оказалось, что эти вещества имеют даже одинаковые по составу структурные звенья и, следовательно, одну и ту же молекулярную формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$. Но тогда возникает вопрос: от чего же зависит различие свойств этих двух, несомненно, разных веществ?

Можно предположить, что макромолекулы крахмала и целлюлозы различаются по числу структурных звеньев или по своей структуре. Действительно, значение n у целлюлозы обычно выше, чем у крахмала: средняя молекулярная масса ее достигает нескольких миллионов.

Но основное различие между крахмалом и целлюлозой в структуре их молекул. Молекулы крахмала, как мы видели, имеют линей-

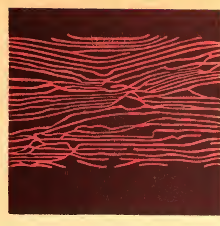


Рис. 50. Ориентированное расположение молекул целлюлозы.

ную и разветвленную структуру, молекулы же целлюлозы — только линейную структуру[1]: —$C_6H_{10}O_5$—$C_6H_{10}O_5$—$C_6H_{10}O_5$—$C_6H_{10}O_5$—... Этим объясняется, что целлюлоза образует такие волокнистые материалы, как хлопок, лен, пенька и т. д. В природных волоконцах макромолекулы целлюлозы располагаются в одном направлении: они, как говорят, ориентированы вдоль оси волокна (рис. 50). Возникающие при этом многочисленные водородные связи между гидроксильными группами макромолекул обусловливают высокую прочность этих волоконец. В процессе прядения хлопка, льна и т. д. эти элементарные волоконца сплетаются в более длинные нити. Из целлюлозы древесины не прядут нитей. Это объясняется тем, что макромолекулы в ней хотя и имеют линейную структуру, но расположены более беспорядочно, не ориентированы в одном направлении.

Казалось бы, невелико различие в строении молекул крахмала и целлюлозы, однако оно сильно сказывается на свойствах полимеров. Достаточно указать, что крахмал является важным продуктом питания человека, целлюлоза же для этой цели использоваться не может.

Химические свойства. Из повседневной жизни известно, что целлюлоза хорошо горит.

При нагревании древесины без доступа воздуха происходит термическое разложение целлюлозы. При этом образуются летучие органические вещества, вода и древесный уголь. В числе органических продуктов разложения древесины — метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон.

Поскольку макромолекулы целлюлозы состоят из звеньев, очень сходных с теми, которые образуют крахмал, можно предположить, что она подвергается гидролизу и что продуктом гидролиза ее, как и у крахмала, будет глюкоза. Разотрем в фарфоровой ступке кусочки фильтровальной бумаги (целлюлозы), смоченной концентрированной серной кислотой. Разбавим полученную кашицу водой, нейтрализуем кислоту щелочью и, как в случае с крахмалом, испытаем раствор на реакцию с гидроксидом меди (II). Мы обнаружим появление оксида меди (I). Значит, в нашем опыте про-

[1] Различие свойств крахмала и целлюлозы зависит и от того, что структурные звенья их макромолекул несколько отличаются по строению.

изошел гидролиз целлюлозы. Процесс гидролиза, как и в случае с крахмалом, идет ступенчато, пока, наконец, не образуется глюкоза.

Таким образом, суммарно гидролиз целлюлозы может быть выражен тем же уравнением, что и гидролиз крахмала:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Структурные звенья целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ (равно как и звенья крахмала) содержат по три гидроксильные группы. Иногда их в формуле выделяют следующим образом:

$$\left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \right]_n \quad \text{или} \quad [C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

За счет этих групп целлюлоза может давать простые и сложные эфиры.

Большое значение имеют азотнокислые эфиры целлюлозы. Они получаются при действии на целлюлозу азотной кислотой в присутствии серной кислоты. В зависимости от концентрации азотной кислоты и от других условий в реакцию этерификации вступают одна, две или все три гидроксильные группы каждого звена молекулы целлюлозы, например:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \longrightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

Общее свойство нитратов целлюлозы — их чрезвычайная горючесть. Тринитрат целлюлозы, называемый пироксилином, — сильновзрывчатое вещество. Он применяется для производства бездымного пороха.

Очень важными являются также уксуснокислые эфиры целлюлозы — диацетат и триацетат целлюлозы.

$$\left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} \diagup O-CO-CH_3 \\ -O-CO-CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} \right]_n \qquad \left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} \diagup O-CO-CH_3 \\ -O-CO-CH_3 \\ \diagdown O-CO-CH_3 \end{matrix} \right]_n$$

Диацетат целлюлозы — Триацетат целлюлозы

Диацетат и триацетат целлюлозы по внешнему виду сходны с целлюлозой. Они используются для приготовления искусственного ацетатного волокна.

Применение целлюлозы весьма разнообразно. Благодаря своей механической прочности она в составе древесины используется в строительстве, из нее готовят разного рода столярные изделия. В виде волокнистых материалов (хлопка, льна, конопли) она

используется для изготовления нитей, тканей, канатов. Выделенная из древесины (освобожденная от сопутствующих веществ) целлюлоза идет на изготовление бумаги. Путем гидролиза целлюлозы и брожения образующейся при этом глюкозы получают этиловый спирт. Эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, кинопленки, медицинского коллодия, искусственного волокна.

Получение ацетатного волокна. С давних времен человек широко использует природные волокнистые материалы для изготовления одежды и различных изделий домашнего обихода. Одни из этих материалов имеют растительное происхождение и состоят из целлюлозы, например лен, хлопок; другие — животного происхождения и состоят из белков — шерсть, шелк.

По мере увеличения потребностей населения и развивающейся техники в тканях стал остро ощущаться недостаток волокнистых материалов. Возникла необходимость получения волокон химическим путем.

Это возможно осуществить двумя путями.

Так как волокна характеризуются упорядоченным, ориентированным вдоль оси волокна расположением линейных макромолекул, то можно взять природный полимер неупорядоченной структуры и путем той или иной обработки перестроить в нем расположение макромолекул, уложить их в одном направлении.

Возможен и другой путь — получить полимер синтетическим путем и затем осуществить в нем нужную укладку молекул.

В промышленности получают волокна и тем и другим способом. Волокна, получаемые переработкой природных полимерных материалов, называются *искусственными*, а получаемые из синтезированных полимеров — *синтетическими*. Искусственные и син-

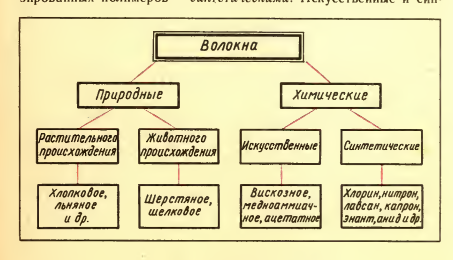


Рис. 51. Классификация волокон.

тетические волокна объединяются в одну группу химических волокон, так как при получении тех и других в отличие от природных волокон используются химические методы (рис. 51).

В качестве исходного природного полимера для получения искусственных волокон берут целлюлозу, выделенную из древесины, или хлопковый пух, остающийся на семенах хлопчатника после того, как с него снимут волокна хлопка.

Чтобы линейные молекулы полимера расположить вдоль оси образуемого волокна, надо их прежде всего отделить друг от друга, сделать подвижными, способными к перемещению. Этого можно достичь расплавлением полимера или его растворением. Расплавить целлюлозу невозможно: при нагревании она разрушается. Надо, следовательно, искать возможность растворения целлюлозы.

Этого можно достичь путем ее химической обработки. Целлюлозу обрабатывают уксусным ангидридом[1] в присутствии серной кислоты (уксусный ангидрид — более сильное этерифицирующее средство, чем уксусная кислота).

Продукт этерификации — триацетат целлюлозы растворяют в смеси дихлорметана CH_2Cl_2 и этилового спирта. Образуется вязкий раствор, в котором молекулы полимера уже могут перемещаться и принимать тот или иной нужный порядок.

Рис. 52. Схема формования ацетатного волокна:

1 — прядильная головка, *2* — фильера; *3* — образующиеся волокна; *4* — шахта.

---

[1] Уксусный ангидрид можно рассматривать как вещество, образующееся в результате отщепления воды от молекул уксусной кислоты:

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + H_2O$$

С целью получения волокон раствор полимера продавливают через фильеры, представляющие собой металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 52). Образующиеся тонкие струи раствора опускаются в вертикальную шахту высотой примерно 3 м, через которую проходит нагретый воздух.

Под действием теплоты растворитель испаряется, и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные волоконца, которые скручиваются затем в нити и идут на дальнейшую переработку. При прохождении через отверстия фильеры макромолекулы, как бревна при сплаве по узкой реке, начинают выстраиваться вдоль струи раствора. В процессе дальнейшей обработки расположение макромолекул в них становится еще более упорядоченным. Это приводит к большой прочности волоконец и образуемых ими нитей.

Часто искусственные волокна используются не в виде длинных нитей (шелка), а в виде штапеля — резаных некрученых волокон длиной в несколько сантиметров. Штапель может использоваться для совместного прядения с другими волокнами, например с шерстью.

Ацетатное волокно меньше теряет прочность во влажном состоянии, чем искусственное вискозное волокно. Вследствие более низкой теплопроводности оно лучше сохраняет теплоту. Кроме того, это волокно отличается мягкостью, меньше садится при стирке, обладает приятным блеском. Все это делает его ценным текстильным материалом.

Однако по гигиеническим свойствам ацетатное волокно уступает хлопковому. Поскольку большинство гидроксильных групп в нем этерифицировано, у его меньше возможностей для установления водородных связей с молекулами воды, поэтому оно менее гигроскопично, хуже впитывает влагу.

? **18.** Чем сходны и чем отличаются друг от друга по строению целлюлоза и крахмал?

▲ **19.** Сколько звеньев $C_6H_{10}O_5$ содержится в молекуле целлюлозы (чему равно число n в молекулярной формуле): а) льняного волокна (M_r=5 900 000), б) хлопкового волокна (M_r=1 750 000)?

20. Почему из целлюлозы получают волокна, а из крахмала получение их невозможно?

21. Молекулы каучука и целлюлозы имеют линейную структуру. Почему же каучук и целлюлозные волокна так сильно различаются свойствами (каучук не обладает прочностью волокон, а волокна не имеют эластичности каучука)?

22. Какое общее химическое свойство присуще сахарозе, крахмалу и целлюлозе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

23. Составьте уравнения реакций получения: а) динитрата целлюлозы, б) триацетата целлюлозы.

24. Составьте уравнения реакций, ведущих к получению этилового спирта из целлюлозы.

25. Из каких основных стадий складывается производство ацетатного волокна? Как осуществляется формование волокна?

10. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

Изучая углеводороды и кислородсодержащие органические вещества, мы встречались с соединениями, в состав которых входит азот. Азотсодержащие вещества имеют большое народнохозяйственное значение. Особенно велика их роль в жизни природы, так как к ним относятся такие биологически важные соединения, как белки и нуклеиновые кислоты. Рассмотрим некоторые классы азотсодержащих органических соединений.

§ 38. Амины

Строение и свойства. Азот может находиться в органических соединениях не только в виде остатка азотной кислоты (вспомните нитробензол $C_6H_5NO_2$ и сложный эфир — тринитрат целлюлозы $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$), но и в других формах. Известно много органических соединений, в которых азот содержится в виде остатка аммиака, например:

$$CH_3-N\begin{matrix}H\\ H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}N-H \qquad \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}N$$

Метиламин Диметиламин Триметиламин

$$\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}N-H \qquad C_6H_5-N\begin{matrix}H\\ H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}N-H \quad \text{и т. д.}$$

Метилэтиламин Фениламин (анилин) Дифениламин

Все эти соединения относятся к классу аминов.

● *Амины* можно рассматривать *как производные аммиака, в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.*

Мы будем изучать преимущественно амины, содержащие в

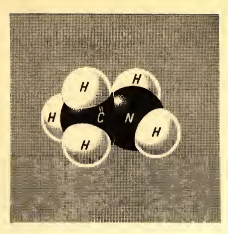


Рис. 53. Модель молекулы метиламина.

качестве функциональной группы одновалентный остаток аммиака — NH_2, называемый *аминогруппой*. На рисунке 53 изображена модель молекулы простейшего амина.

Сходство аминов с аммиаком не только формальное. Они имеют и некоторые общие свойства.

Низшие члены аминов предельного ряда газообразны и имеют запах аммиака. Их вначале и принимали за аммиак, пока не оказалось, что в отличие от него они горят на воздухе (вспомните, при каких условиях горит аммиак):

$$4CH_3{-}NH_2 + 9O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$$

Если какой-нибудь амин растворить в воде и раствор испытать лакмусом, мы обнаружим щелочную реакцию, как и в случае аммиака. Амины, следовательно, имеют характерные свойства оснований.

Сходство свойств аминов и аммиака находит объяснение в их электронном строении.

В молекуле аммиака, как вам известно, из пяти валентных электронов атома азота три участвуют в образовании ковалентных связей с атомами водорода, одна электронная пара остается свободной:

$$\begin{matrix} & H & \\ H: & \underset{\cdot\cdot}{\dot{N}} & : \\ & H & \end{matrix}$$

Электронное строение аминов аналогично строению аммиака. У атома азота в них также имеется неподеленная пара электронов:

$$\begin{matrix} & H & & H & \\ H: & \underset{\cdot\cdot}{\dot{C}} & : & \underset{\cdot\cdot}{\dot{N}} & : \\ & H & & H & \end{matrix}$$

При взаимодействии с водой эти вещества присоединяют протон по месту свободной электронной пары, что ведет к накоплению гидроксид-ионов, поэтому растворы их и проявляют щелочную реакцию:

$$H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}: + \overset{\delta+}{H}\}:\overset{\delta-}{OH} \rightleftarrows \left[H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}:H\right]^+ + OH^-$$

$$H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{C}}:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}: + \overset{\delta+}{H}\}:\overset{\delta-}{OH} \rightleftarrows \left[H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{C}}:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}:H\right]^+ + OH^-$$

В неорганической химии мы относили к основаниям вещества, в которых атомы металла соединены с одной или несколькими гидроксильными группами. Но основания — понятие более широкое. Свойства их, как известно, противоположны свойствам кислот. Поэтому если для кислот характерно отщепление протонов, то основания, напротив, характеризуются присоединением протонов в ходе химической реакции. Следовательно, не только продукты взаимодействия с водой, но и сами аммиак и амины — основания. Амины называют еще *органическими основаниями.*

Будучи основаниями, амины взаимодействуют с кислотами, образуя соли. Эта реакция аналогична известным вам реакциям аммиака и также заключается в присоединении протона:

$$H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}: + \overset{\delta+}{H}\}:\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow \left[H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}:H\right]^+ Cl^-$$

Хлорид аммония

$$H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{C}}:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}: + \overset{\delta+}{H}\}:\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow \left[H:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{C}}:\underset{\cdot\cdot\atop H}{\overset{H\atop\cdot\cdot}{N}}:H\right]^+ Cl^-$$

Хлорид метиламмония

Но при сходстве свойств этих веществ как оснований имеются между ними различия. Амины — производные предельных углеводородов — оказываются более сильными основаниями, чем аммиак. Поскольку они отличаются от аммиака лишь наличием в молекулах углеводородных радикалов, очевидно, сказывается влияние этих радикалов на атом азота.

Нам известны примеры, когда углеводородный радикал влияет на смещение электронов ковалентной связи. В аминах под влиянием радикала $—CH_3$ электронное облако связи C—N смещается

несколько к азоту, вследствие этого электронная плотность на азоте возрастает и он прочнее удерживает присоединенный ион водорода. Гидроксильные группы воды от этого становятся более свободными, и щелочные свойства раствора усиливаются.

Более подробно со свойствами аминов ознакомимся на примере ароматического амина — анилина, имеющего большое практическое значение.

Анилин $C_6H_5-NH_2$ — бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде, обычно светло-коричневого цвета вследствие частичного окисления на воздухе, сильно ядовит.

На цветном рисунке IV представлена модель молекулы анилина.

Основные свойства у анилина проявляются слабее, чем у аммиака и аминов предельного ряда. Анилин не изменяет окраски лакмуса, но при взаимодействии с кислотами образует соли. Так, если к анилину прилить концентрированную соляную кислоту, то происходит экзотермическая реакция и после охлаждения смеси можно наблюдать образование кристаллов соли:

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5NH_3]Cl$$

Хлорид фенил-аммония

Если на раствор хлорида фениламмония подействовать раствором щелочи, то снова выделится анилин:

$$[C_6H_5NH_3]^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + C_6H_5NH_2 + Na^+ + Cl^-$$

Почему же анилин оказывается менее сильным основанием, чем амины предельного ряда?

Очевидно, здесь сказывается влияние ароматического радикала фенила — C_6H_5. Вспомните, что в феноле C_6H_5OH ароматический радикал, притягивая к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы, усиливал кислотные свойства вещества. В данном случае бензольное ядро смещает к себе неподеленную электронную пару азота аминогруппы. Вследствие этого электронная плотность на азоте уменьшается и он слабее связывает ион водорода, а это значит, что свойства вещества как основания проявляются в меньшей степени.

Мы можем предположить, что и аминогруппа в свою очередь влияет на бензольное ядро. Бром в водном растворе, как вы знаете, не реагирует с бензолом. Если же бромную воду прилить к раствору анилина, то образуется белый осадок триброманилина:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$$

Вспомните, влияние какой группы атомов на повышение реакционной способности бензольного ядра мы установили ранее подобным же способом.

При действии на анилин окислителей (например, хромовой смеси) последовательно образуется ряд веществ разнообразной окраски. В качестве конечного продукта получается черный анилин, известный как прочный краситель.

Анилин — один из важнейших продуктов химической промышленности. Он является исходным веществом для получения многочисленных анилиновых красителей, используется при получении важных лекарственных веществ, например сульфаниламидных препаратов, взрывчатых веществ, высокомолекулярных соединений и т. д. Открытие профессором Казанского университета Н. Н. Зининым (1842 г.) доступного способа получения анилина имело поэтому большое значение для развития химии и химической промышленности.

Промышленность органического синтеза началась с производства красителей, а широкое развитие этого производства стало

Николай Николаевич ЗИНИН

(1812—1880)



Профессор Казанского университета, затем Медико-хирургической академии в Петербурге. Академик. Открыл реакцию восстановления нитробензола в анилин. Синтезировал много новых органических веществ — продуктов восстановления нитросоединений. «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, — говорил один из его современников, — то и тогда имя его осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии». Основал Казанскую школу химиков-органиков. Его учеником и преемником по кафедре химии Казанского университета был А. М. Бутлеров.

возможным на основе использования реакции получения анилина, известной сейчас в химии под названием реакции Зинина. Эта реакция заключается в восстановлении нитробензола и схематично может быть выражена уравнением:

$$C_6H_5—NO_2 + 6H \longrightarrow C_6H_5—NH_2 + 2H_2O$$

Распространенным промышленным способом получения анилина является восстановление нитробензола металлами, например железом (чугунными стружками) в кислой среде.

Восстановление нитросоединений соответствующего строения — общий способ получения аминов.

? ▲

1. Составьте формулы всех изомеров пропиламина $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$.
2. Составьте уравнение реакции горения этиламина, считая, что азот при этом выделяется в свободном виде.
3. Как объяснить, что у диметиламина основные свойства выражены сильнее, чем у метиламина?
4. Приведите уравнения, подтверждающие сходство реакций: а) солеобразования у аммиака и аминов, б) выделения аммиака и аминов из солей действием щелочи.
5. Как объяснить, что ароматические амины обладают более слабыми основными свойствами, чем амины предельного ряда?
6. Как, по-вашему, дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ будет более сильным или более слабым основанием, чем фениламин (анилин)? Ответ поясните.
7. Расположите в ряд по возрастанию основных свойств следующие вещества: диэтиламин, анилин, аммиак, этиламин, дифениламин.
8. Сколько граммов анилина может быть получено из нитробензола массой 246 г при 80-процентном выходе?
9. Как получить анилин, имея в качестве исходного вещества карбид кальция? Приведите схему превращений и укажите условия реакций.
10. Составьте уравнения реакций восстановления а) нитроэтана, б) нитротолуола $CH_3C_6H_4NO_2$ в соответствующие амины.
11. Укажите химические способы разделения следующих смесей: а) этилового спирта и уксусной кислоты, б) бутилового спирта и фенола, в) бензола и анилина.
12. Применяемый в фотографии аминофенол имеет строение $HO—C_6H_4—NH_2$. Охарактеризуйте его химические свойства. Приведите уравнения реакций.

Б 5(2)

§ 39. Аминокислоты

Среди азотсодержащих органических веществ имеются соединения с двойственной функцией. Особенно важными из них являются аминокислоты.

Строение и физические свойства. Аминокислоты — это вещества, в молекулах которых содержатся одновременно аминогруппа $—NH_2$ и карбоксильная группа $—COOH$.

Например:

$$\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{}{CH_2}}—COOH \qquad\qquad \underset{\displaystyle NH_2}{CH_2}—CH_2—COOH$$

Аминоуксусная кислота — Аминопропионовая кислота

На цветиом рисуике IV изображеиы модели молекул амииокислот.

Амииокислоты представляют собой бесцветиые кристаллические вещества, растворимые в воде; миогие из иих имеют сладкий вкус.

Амииокислоты можио рассматривать как карбоиовые кислоты, в молекулах которых атом водорода в радикале замещеи амииогруппой. При этом амииогруппа может иаходиться у разиых атомов углерода, что обусловливает одии из видов изомерии амииокислот. В таблице 6 приведеи ряд амииокислот с положеиием амииогруппы в коице углеводородиой цепи.

Таблица 6. **Некоторые представители аминокислот**

Наименование кислоты	Формула
Аминоуксусиая	H_2N-CH_2-COOH
Амннопропиоиовая	$H_2N-CH_2-CH_2-COOH$
Амииомасляиая	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$
Амииовалериановая	$H_2N-(CH_2)_4-COOH$
Аминокапроиовая	$H_2N-(CH_2)_5-COOH$
Аминоэнантовая	$H_2N-(CH_2)_6-COOH$

Чем больше атомов углерода в молекуле амииокислоты, тем больше может существовать изомеров с различиым положеиием амииогруппы по отиошеиию к карбоксильиой группе.

Чтобы в иазваиии изомеров можио было указывать положеиие группы $-NH_2$ по отиошеиию к карбоксилу, атомы углерода в молекуле амииокислоты обозиачают последовательно буквами греческого алфавита:

$$\overset{\varepsilon}{CH_3}-\overset{\delta}{CH_2}-\overset{\gamma}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{NH_2}{\overset{\alpha}{CH}}-COOH$$

α-Аминокапроновая кислота

$$\overset{\varepsilon}{CH_3}-\overset{\delta}{CH_2}-\overset{\gamma}{CH_2}-\underset{NH_2}{\overset{\beta}{CH}}-\overset{\alpha}{CH_2}-COOH$$

β-Аминокапроновая кислота

Изомерия амииокислот может быть обусловлеиа также разветвлеиием углеродиого скелета. Изобразите структуриые формулы иескольких амииокислот, изомериых приведеииым выше амииокапроиовым кислотам, которые отличались бы от иих строеиием углеродиой цепи.

Аминокислоты широко распространены в природе. Подобно тому как молекулы глюкозы — строительный материал для высокомолекулярных природных углеводов — крахмала и целлюлозы, молекулы аминокислот — это те кирпичики, из которых построены все растительные и животные белки. Разница лишь в том, что для крахмала и целлюлозы мономером служит одно вещество — глюкоза, а в состав каждого белка входят различные аминокислоты. Встречаются аминокислоты в природе и в свободном виде, и в составе других соединений.

Химические свойства. Какое же суждение о химических свойствах аминокислот мы можем высказать на основании их строения? Поскольку в состав молекул этих веществ входят известные нам по химическому поведению функциональные группы, можно предположить, что аминокислоты будут проявлять свойства кислот и свойства оснований.

Но в таком случае, как будут действовать аминокислоты на индикаторы, например на лакмус? Опыт показывает, что растворы их нейтральны. Действие на индикатор одной функциональной группы, очевидно, нейтрализуется противоположным действием другой группы.

В молекулах некоторых аминокислот содержится неодинаковое число аминогрупп и карбоксильных групп, например:

$$HO-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$$

Глутаминовая кислота

$$CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$$

Лизин

Такие аминокислоты действуют на индикатор в соответствии с тем, какие функциональные группы в них преобладают.

Предположение о двойственной химической функции аминокислот подтверждается и взаимодействием их с другими веществами.

Как кислоты, они реагируют с основаниями, образуя соли, и взаимодействуют со спиртами, образуя сложные эфиры, например:

$$H_2N-CH_2-COOH + NaOH \longrightarrow H_2N-CH_2-COONa + H_2O$$

$$H_2N-CH_2-COOH + HOR \longrightarrow H_2N-CH_2-C(=O)-O-R + H_2O$$

Как основания, они образуют соли при реакции с кислотами, например:

$$H_2N-CH_2-COOH + HCl \longrightarrow [H_3N-CH_2-COOH]^+Cl^-$$

Здесь мы встретились с явлением амфотерности в органической химии. *Аминокислоты — это органические амфотерные соединения.*

У аминокислот есть, конечно, и существенные отличия от неорганических амфотерных соединений. Поскольку кислотные и основные свойства в аминокислотах представлены разными группами атомов, их молекулы могут реагировать друг с другом, например:

$$H_2N-CH_2-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle \boxed{OH}}{\lessgtr}}\ \boxed{+H}\!-\!\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-CH_2-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-CH_2-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}} + H_2O$$

Образующаяся молекула подобным образом может реагировать с третьей молекулой аминокислоты и т. д.

В результате такой реакции, которая может быть отнесена к типу реакций поликонденсации (почему?), могут образоваться молекулы с бóльшим числом аминокислотных звеньев. Группа атомов $-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-$, образующаяся при взаимодействии молекул аминокислот, называется *пептидной* или *амидной* группой, а связь между атомами углерода и азота в ней — *пептидной (амидной)* связью.

Как мы узнаем далее, посредством пептидных связей аминокислотные остатки соединены друг с другом в молекулах белка.

Применение аминокислот. Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек и животные получают в составе белков пищи. Однако аминокислоты могут и непосредственно применяться для этой цели. Их прописывают больным при сильном истощении, после тяжелых операций, используют для питания больных, минуя желудочно-кишечный тракт. Аминокислоты используются в качестве лечебного средства при некоторых болезнях (например, глутаминовая кислота — при нервных заболеваниях, гистидин — при язве желудка).

Некоторые аминокислоты применяются в сельском хозяйстве для подкормки животных, что положительно влияет на их рост.

Аминокислоты неразветвленного строения с расположением функциональных групп по концам молекулы имеют техническое значение: аминокапроновая и аминоэнантовая кислоты (см. таб-

лицу) образуют синтетические волокна, известные под названием капрона и энанта.

Получение аминокислот. Биологически важные аминокислоты могут быть получены путем гидролиза белков, подобно тому как глюкоза получается при гидролизе высокомолекулярных углеводов.

Известны и синтетические способы получения аминокислот. Рассмотрим здесь способ, позволяющий установить генетическую связь аминокислот с известными уже нам классами соединений.

В качестве исходного вещества проще всего, очевидно, взять карбоновую кислоту и в углеводородном радикале ее один атом водорода заменить на аминогруппу. Практически это можно осуществить, заместив сначала один атом водорода атомом хлора путем реакции хлорирования, а затем атом хлора заменить аминогруппой при реакции вещества с аммиаком, например:

$$CH_3-COOH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}-COOH + HCl$$

Хлоруксусная кислота

$$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}-COOH + H-N\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \longrightarrow \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-COOH + HCl$$

Аминоуксусная кислота

Б12 **Синтетическое волокно капрон.** Полимер, из которого получают волокно капрон, можно рассматривать как продукт поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты[2]:

---

[1] В присутствии аммиака хлоруксусная кислота вступает в реакцию в виде аммониевой соли, а соляная кислота образует хлорид аммония.

[2] В производственных условиях для получения капрона аминокапроновую кислоту берут в виде ее производного — капролактама, который можно рассматривать как продукт взаимодействия карбоксильной группы и аминогруппы внутри молекулы аминокислоты:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-C\overset{O}{\Large\diagup}OH \\ | \\ CH_2-CH_2-N\!\begin{matrix}H \\ H\end{matrix} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad \rangle CO \\ CH_2-CH_2-NH \end{matrix} + H_2O$$

Капролактам

В процессе синтеза полимера происходит раскрытие циклов по амидной связи и соединение их в линейные макромолекулы.

$$H_2N-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\boxed{OH} + \boxed{H}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\boxed{OH} + \boxed{H}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH + \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\cdots + nH_2O$$

Макромолекулы такого полимера имеют линейную структуру и состоят из многократно повторяющихся остатков аминокапроновой кислоты.

Строение его может быть выражено формулой:

$$\left(-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\right)_n$$

Полимер получается в виде смолы. В нем макромолекулы расположены беспорядочно. Чтобы получить волокно с ориентированным расположением макромолекул, смолу плавят и пропускают через фильеры с мелкими отверстиями. Струи полимера опускаются в шахту, куда поступает холодный воздух. При их охлаждении образуются тонкие волоконца, которые затем подвергаются вытягиванию на вращающихся с разной скоростью дисках и скручиваются в нити

В процессе вытягивания усиливается ориентация молекул вдоль волокна, и оно приобретает большую прочность. Высокой прочности капронового волокна способствует образование многочисленных водородных связей между его макромолекулами в результате взаимодействия групп

$$-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}- \text{ и } -\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-:$$

$$\begin{array}{l}
-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-(CH_2)_5- \\
\quad \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots \\
-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-(CH_2)_5-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_5-
\end{array}$$

Формование из расплава полимера применяется и в производстве некоторых других синтетических волокон.

Капроновое волокно относится к группе полиамидных волокон. Так они названы потому, что аминокислотные звенья в их макромолекулах соединены посредством амидных (пептидных) связей.

Свойства капрона хорошо известны из домашнего обихода. Капроновые изделия не впитывают влагу, поэтому не теряют прочности во влажном состоянии, они не гниют и не поедаются молью.

Капроновое волокно более устойчиво к истиранию и действию многократных деформаций (изгибов), чем все натуральные волокна.

Но у капронового волокна есть и недостатки. Оно малоустойчиво к действию кислот: под влиянием их макромолекулы капрона подвергаются гидролизу по месту амидных связей. Сравнительно невелика и теплостойкость капронового волокна: при нагревании прочность его снижается, а при 215°C происходит плавление полимера. Вот почему нельзя гладить вещи из капрона горячим утюгом.

Нарядные кофточки, шарфы, носки, чулки и многие другие изделия из капрона или в сочетании с капроном стали уже обычными в нашем быту. Большой популярностью пользуются изделия из витого капронового волокна — безразмерные, легко растягивающиеся чулки и носки. Из капрона готовят красивый искусственный мех.

Из особо прочного (так называемого упрочненного) капрона делают кордную ткань, используемую в качестве каркаса авто- и авиапокрышек.

Капроновая смола широко используется и в качестве пластмассы для изготовления деталей машин и механизмов — шестерен, вкладышей подшипников, втулок и т. д., отличающихся большой прочностью и износоустойчивостью.

?

▲

13. Какие органические соединения с двойственной химической функцией вам известны? Приведите их структурные формулы и дайте краткую характеристику свойств.

14. Составьте структурные формулы всех изомерных кислот: а) аминомасляных, б) аминовалериановых.

15. Как получить этиловый эфир аминопропионовой кислоты? Составьте уравнение реакции.

16. Составьте формулы двух типов солей аминокапроновой кислоты.

17. Как, исходя из метана, получить аминоуксусную кислоту? Приведите уравнения реакций.

18. Как получить α-аминопропионовую кислоту, исходя из пропилового спирта (пропанола-1)? Составьте уравнения реакций.

19. Упрочненное волокно из капрона для кордной ткани готовится особенно сильной вытяжкой его. Как это объяснить?

20. Полиамидное волокно энант, отличающееся от капрона большей светостойкостью, получается из продукта поликонденсации аминоэнантовой кислоты $H_2N—(CH_2)_6—COOH$. Составьте уравнение поликонденсации аминоэнантовой кислоты и приведите структурную формулу образующегося высокомолекулярного вещества.

21. Полиамидное волокно анид (нейлон) получают из продукта поликонденсации гексаметилендиамина $H_2N—(CH_2)_6—NH_2$ и адипиновой кислоты $HOOC—(CH_2)_4—COOH$. Составьте уравнение этой реакции.

■ Получите дома нити из расплава капрона. Для этого кусочки смолы или изношенных капроновых изделий расплавьте в фарфоровой чашке или жестяной баночке. Прикасаясь к расплаву палочкой, а затем удаляя ее, попытайтесь вытягивать нити. Сравните прочность вытянутых вами нитей и взятых из капронового изделия.

§ 40. Белки

При изучении углеводородов и кислородсодержащих органических веществ мы знакомились не только с низкомолекулярными, но и с высокомолекулярными соединениями. При этом нас всякий раз интересовали синтетические и природные полимеры. Из синтетических азотсодержащих полимеров нам известен капрон.

Ознакомимся теперь с природными высокомолекулярными азотсодержащими веществами — белками.

Белки в природе. Белки представляют наиболее важную составную часть организмов. Они содержатся в протоплазме и ядре всех растительных и животных клеток и являются главными носителями жизни. Там, где нет белковых веществ, нет жизни. По определению Ф. Энгельса, «жизнь есть способ существования белковых тел».

Молекулярная масса белков выражается десятками и сотнями тысяч, а у некоторых белков достигает нескольких миллионов.

Функции белков в организме многообразны. Белки служат тем пластическим материалом, из которого построены опорные, мышечные и покровные ткани. С помощью белков осуществляется перенос веществ в организме, например доставка кислорода из легких в ткани и выведение образовавшегося оксида углерода (IV).

Белки-ферменты катализируют в организме многочисленные химические реакции. Гормоны (среди них есть вещества белковой природы) обеспечивают согласованную работу органов. В виде антител, вырабатываемых организмом, белки служат защитой от инфекции.

Различных белковых веществ в организме тысячи, и каждый белок выполняет строго определенную функцию. Для каждой химической реакции, протекающей в организме, существует свой отдельный белок-катализатор (фермент).

От чего же зависит такое многообразие функций белков и их особая роль в жизненных процессах?

Состав и строение белков. Основные сведения о составе и строении белков получены при изучении их гидролиза. Установлено, что в результате гидролиза любого белка получается смесь α-аминокислот, причем наиболее часто встречаются в составе белков 20 аминокислот.

Строение некоторых α-аминокислот, образующих белки, представлено в таблице 7.

Т а б л н ц а 7. **Строенне некоторых амнноклслот, выделенных нз белков**

Название кислоты	Формула
Глнцнн (амнноуксусная)	$H-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$
Аланнн	$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$
Цнстенн	$HS-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$
Сернн	$HO-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$
Глутамнновая	$HOOC-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$
Лнзнн	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$
Феннлаланнн	⌬$-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$
Тнрознн	$HO-$⌬$-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$

Легко видеть, что строеиие амииокислот, составляющих белки, можио выразить общей структурной формулой:

$$R-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}-COOH$$

В составе радикала могут быть открытые цепи, циклы и различные фуикциональиые группы. Молекулы приведеиных выше амииокислот, как видим, содержат в радикале группы атомов $-SH$, $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и даже беизольиое кольцо.

Как же амииокислоты образуют белковую молекулу?

Еще в 80-х годах прошлого столетия русский биохимик А. Я. Даиилевский указал иа иаличие пептидных групп в белковой молекуле. В иачале XX в. иемецкий ученый Э. Фишер выдвииул полипептидиую теорию, согласио которой молекулы белка представляют собой длиииые цепи остатков амииокислот, соедииеиных пептидными (амидиыми) связями.

Э. Фишеру и другим учеиым удалось сиитезировать полипептиды, в молекулы которых входило около 20 аминокислотных

остатков, соединенных пептидными связями. Эти полипептиды по некоторым свойствам, например по способности расщепляться ферментами, напоминали белки, хотя, конечно, еще далеко не являлись ими.

Упрощенно синтез полипептидов можно представить следующим образом:

$$\underset{\text{Глицин}}{H_2N-CH_2-C(=O)-OH} + \underset{\text{Аланин}}{H-NH-CH(CH_3)-C(=O)-OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Дипептид}}{H_2N-CH_2-C(=O)-NH-CH(CH_3)-C(=O)-OH} + H_2O$$

$$H_2N-CH_2-C(=O)-NH-CH(CH_3)-C(=O)-OH + \underset{\text{Цистеин}}{H-NH-CH(CH_2-SH)-C(=O)-OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Трипептид}}{H_2N-CH_2-C(=O)-NH-CH(CH_3)-C(=O)-NH-CH(CH_2-SH)-C(=O)-OH} + H_2O$$

Полипептидная теория строения белка в настоящее время считается общепризнанной. Так как природные белки являются высокомолекулярными соединениями, в их полипептидных цепочках аминокислотные остатки повторяются многократно. При этом каждый индивидуальный белок имеет свою строгую последовательность аминокислотных звеньев.

Подобно тому как из определенного числа букв алфавита составляются разнообразные слова, так из набора двадцати

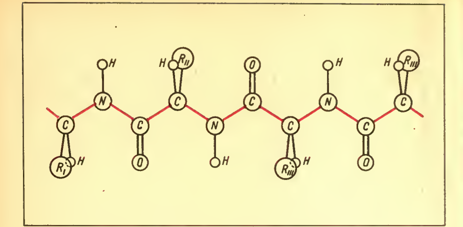


Рис. 54. Первичная структура молекулы белка.

аминокислот может быть образовано практически безграничное количество белков.

Последовательность чередования различных аминокислотных звеньев в полипептидной цепи называется *первичной структурой* белковой молекулы (рис. 54).

Сравнительно небольшое число белков имеет вытянутые полипептидные цепи, как представлено на рисунке (такова структура, например, белка натурального шелка — фиброина). В подавляющем большинстве белков полипептидные цепи в значительной своей части бывают свернуты в виде спирали. Пространственная конфигурация, которую принимает полипептидная цепь, называется *вторичной структурой* белка (рис. 55). Такая структура удерживается благодаря многочисленным водородным связям между группами —CO— и —NH—, расположенными на соседних витках спирали.

При закручивании полипептидной цепи в спираль радикалы аминокислотных звеньев оказываются направленными наружу. Это имеет важное значение для образования третичной структуры. *Третичная структура* — это конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь (рис. 56).

Третичная структура поддерживается взаимодействием между функциональными группами радикалов полипептидной цепи. Например, при сближении карбоксильной и аминогруппы может образоваться солевой мостик, карбоксильная группа с гидроксилом дает сложноэфирный мостик, атомы серы образуют дисульфидные мостики (—S—S—) и т. д.

Третичная структура в виде определенной пространственной конфигурации с выступами и впадинами, с обращенными наружу

функциональными группами и обусловливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Из-за наличия разнообразных функциональных групп белок нельзя отнести к какому-либо одному из известных нам классов органических соединений; в нем объединяются признаки разных классов, и в своем сочетании они дают совершенно новое качество. Белок — высшая форма развития органических веществ.

Свойства белков. Имея столь сложное строение, белки обладают, естественно, и весьма разнообразными свойствами.

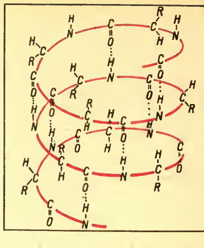


Рис. 55. Вторичная (спиралевидная) структура молекулы белка.

Одни белки, например белок куриного яйца, растворяются в воде, образуя коллоидные растворы; другие растворяются в разбавленных растворах солей; некоторые белки совсем не обладают свойством растворимости.

Наличие в молекулах белков (в радикалах аминокислотных звеньев) групп $-COOH$ и $-NH_2$ делает белки амфотерными.

Важное свойство белков подвергаться гидролизу нам уже известно. Гидролиз проводят при действии ферментов или путем нагревания белка с раствором кислоты или щелочи.

Вот для примера уравнение реакции полного гидролиза одного трипептида:

$$H_2N-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{CH}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{SH}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{CH}}}-C\begin{matrix}{\nearrow}O\\ \searrow OH\end{matrix} \quad (+\ 2\,HO-H) \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2N-CH_2-COOH+H_2N-\underset{\underset{OH}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{CH}}}-COOH+H_2N-\underset{\underset{SH}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{CH}}}-COOH$$

Пользуясь таблицей 7, дайте названия полученным кислотам.

Подобный процесс гидролиза происходит при переваривании пищи. В желудке под влиянием ферментов белки расщепляются на более или менее крупные «осколки» — полипептиды, которые далее в кишечнике гидролизуются до аминокислот. Аминокислоты



Рис. 56. Модель молекулы белка миоглобина (третичная структура)

всасываются ворсинками кишечника в кровь и поступают во все ткани и клетки организма. Основная масса аминокислот расходуется на синтез белка данного организма, часть подвергается постепенному распаду и окислению.

Под влиянием ряда факторов (нагревания, действия радиации, даже сильного встряхивания) может нарушиться конфигурация молекулы белка — ее вторичная и третичная структура. Это процесс так называемой *денатурации* белка. Сущность ее состоит в разрушении водородных связей, солевых и иных мостиков, поддерживающих вторичную и третичную структуру молекулы, вследствие чего она теряет специфическую пространственную форму, дезориентируется (рис. 57) и утрачивает свое биологическое действие. С денатурацией белка мы имеем дело при варке яиц, приготовлении пищи и во многих других процессах.

Сильное нагревание вызывает не только денатурацию белков, но и разложение их с выделением летучих продуктов, обладающих запахом жженых перьев. Это явление может быть использовано для обнаружения белков.

Белки дают ряд характерных цветных реакций, по которым их можно распознать среди других веществ. Например, если к раствору белка прилить концентрированный раствор азотной кислоты, то появляется желтое окрашивание (происходит нитрование бензольных колец). Эту реакцию можно наблюдать на коже рук при неосторожном обращении в лаборатории с азотной кислотой.

Некоторые белки, не имеющие пищевого значения, используются в технике. К ним относятся, например, белки шелка, шерсти, кожи и некоторые другие. Укажите, какое практическое применение они находят.

Проблема синтеза белков. Возможность получения белков путем химического синтеза давно волнует умы ученых. Однако только в последнее время определились успехи в этой области.

Почему же до сих пор белки не получают синтетически, подобно тому как получают многие другие высокомолекулярные вещества? Причина в чрезвычайной сложности белковых молекул. Ведь чтобы получить заданный белок, надо выяснить его аминокислотный состав, установить первичную структуру, т. е. порядок чередования аминокислот, определить пространственную конфигу-

рацию белковой молекулы, а затем суметь искусственно воспроизвести все это.

Установление аминокислотного состава белков путем их гидролиза — наиболее легкая задача.

Первый белок, у которого удалось расшифровать первичную структуру, был инсулин (1954 г.), регулирующий содержание сахара в крови. На установление порядка чередования аминокислот в инсулине было затрачено почти десять лет. Оказалось, что молекула его состоит из двух полипептидных цепочек, одна из которых содержит 21 аминокислотный остаток, а другая — 30 остатков; цепочки соединены между собой двумя дисульфидными мостиками.

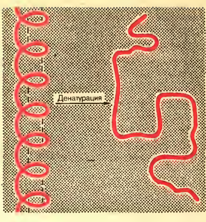


Рис. 57. Нарушение конфигурации белковой молекулы при денатурации

В настоящее время расшифрована первичная структура уже значительного числа белков, в том числе и более сложного строения. В курсе общей биологии вы знакомились с первичной структурой белка рибонуклеазы, образованной 124 аминокислотными остатками.

Синтез веществ белковой природы был впервые осуществлен на примере двух гормонов гипофиза (вазопрессина и окситоцина). Это полипептиды небольшой молекулярной массы, состоящие каждый всего из 9 аминокислот.

Большим достижением последних лет явился химический синтез инсулина и рибонуклеазы. О сложности таких синтезов свидетельствует тот факт, что для получения, например, одной из полипептидных цепочек инсулина потребовалось осуществить 89 реакций, а для получения другой — 138.

В настоящее время все более широко используется микробиологический синтез белков. Размножаясь на соответствующей питательной среде, микроорганизмы могут создавать обильную белковую массу. На отходах гидролизного производства спирта из древесины, например, выращиваются кормовые дрожжи для животноводства. Быстро развивается микробиологический синтез белков на основе использования парафинов нефти. При помощи микроорганизмов производятся и другие вещества, например некоторые аминокислоты, витамины. Использование продуктов микробиологического синтеза в животноводстве позволяет значительно повышать его продуктивность.

Изыскивая пути искусственного получения белка, ученые сейчас интенсивно изучают механизм его синтеза в организмах. Ведь здесь он совершается в «мягких» условиях, удивительно четко и с большой скоростью (молекула белка в клетке образуется всего за 2—3 с).

Возможно, что в будущем, когда человек глубоко познает механизм биосинтеза и овладеет закономерностями процессов, совершающихся в клетках, искусственное получение белков будет осуществляться на основе тех же принципов, которые столь совершенно отработаны в процессе развития органического мира.

Познание сущности тончайших процессов, совершающихся на молекулярном уровне в живых организмах, представляет одну из важнейших и увлекательнейших научных проблем нашего времени. Успехи в этой области еще более возвысят человека над природой. Откроются невиданные ресурсы получения разнообразных веществ и материалов для народного потребления и техники. Появятся принципиально новые процессы в технологии, которые ранее осуществлялись только в живых организмах. На службу встанут новые неиссякаемые источники энергии, связанные с осуществлением химических реакций. Реальной окажется задача ликвидации болезней человека и достижения долголетия его жизни.

22. Рассчитайте, какую примерно молекулярную массу будет иметь белок, содержащий 0,32% серы, если предположить, что в молекуле его содержится только один атом серы.

23. Напишите формулы и назовите вещества, образующиеся при гидролизе соединения:

$$H_2N-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{\underset{COOH}{|}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-CH_2-COOH$$

24. Сколько трипептидов может быть получено путем различного сочетания трех различных аминокислотных остатков? Выберите из таблицы 7 три аминокислоты и составьте формулы всех образуемых ими трипептидов.

25. Исходя из предположения, что в молекулу белка входят все аминокислоты, указанные в таблице 7, приведите примеры химических реакций, которые, по вашему мнению, могут быть свойственны такому белку.

26. Какую роль играют водородные связи в построении белковой молекулы? Какие вам еще известны примеры зависимости свойств веществ от наличия у них водородных связей?

27. Что такое денатурация белков? Чем она может быть вызвана? Имеет ли денатурация практическое значение?

28. Какие вещества образуются при гидролизе в организме: а) жиров, б) углеводов, в) белков? Куда поступают продукты гидролиза и на что они расходуются в организме?

29. Почему белковую пищу нельзя заменить на продолжительное время пищей, содержащей только жиры и углеводы?

1. В молоке содержатся все три основные группы питательных веществ — белки, жиры и углеводы. Выделите из молока жир и затем действием кислоты — белок. Сравните, как ведет себя при нагревании кислое молоко с добавкой соды и без соды. Объясните эти явления.

2. Распознайте наиболее простым способом: а) шерстяную нить и хлопчатобумажную, б) вискозный шелк и натуральный, в) натуральную кожу и искусственную.

Заключение

Изучая органическую химию, мы узнали много нового о мире веществ: важнейших классах органических соединений, причинах их многообразия, особенностях строения и свойств, все возрастающем значении в нашей жизни. Теперь нам предстоит сделать некоторые обобщения.

Прежде всего выясним, как изучение этой науки обогатило наши теоретические представления, с какими знаниями в этой области мы подходим в конце курса химии.

Строение и свойства органических веществ. В основе учения о строении органических соединений лежит теория химического строения А. М. Бутлерова, трактующая о порядке соединения атомов в молекулах. В процессе дальнейшего развития науки она была дополнена стереохимической теорией, рассматривающей пространственное расположение атомов в молекулах, и затем электронной теорией, раскрывающей характер межатомных связей в молекулах. Эти три теории в их взаимосвязи и составляют сущность *современной теории строения*. Содержание каждой из них мы можем раскрыть сейчас полнее.

Теория химического строения рассматривает порядок, последовательность соединения атомов в молекулах и влияние его на свойства веществ. При этом под порядком соединения атомов усматривается порядок их взаимного влияния друг на друга. Мы знаем, что сущность взаимного влияния была выяснена позднее на основе электронной теории.

С какими же порядками соединения атомов, определяющими свойства веществ, мы ознакомились?

В основе строения органических веществ лежит свойство атомов углерода соединяться друг с другом, образуя цепи. Мы знаем углеродные цепи открытые и замкнутые в циклы, открытые бывают прямые и разветвленные, циклические структуры могут сочетаться с открытыми и т. д. Уже здесь при рассмотрении характера углеродных цепей мы встречаемся с зависимостью свойств от порядка соединения атомов. Вещества могут иметь один и тот же молекулярный состав, но при разном строении углеродной цепи — различные свойства. Вспомните различия в свойствах изомеров предельных углеводородов.

Мы знаем, далее, что межатомные связи бывают разные — ординарные (простые), кратные (двойные, тройные), они могут по-разному чередоваться в молекулах. От всего этого также зависят свойства веществ, что легко подтвердить, если сравнить свойства предельных и непредельных углеводородов или свойства непредельных углеводородов с различным положением двойных связей в молекулах.

Когда в молекулы органических веществ, кроме углерода и водорода, входят другие химические элементы, образуются новые порядки соединения атомов. Мы знаем *функциональные группы*

атомов: гидроксильную $-OH$, альдегидную $-C\lt^{O}_{H}$, карбоксильную $-C\lt^{O}_{O-H}$, аминогруппу $-NH_2$, атомные группировки простых эфиров $R-O-R_1$, сложных эфиров $R-C\lt^{O}_{O-R_1}$.

Все эти функциональные группы обусловливают характерные свойства веществ и принадлежность их к тем или иным классам соединений.

Так перед нами более полно, чем в начале курса, раскрывается вопрос о порядке соединения атомов в молекулах и влиянии его на свойства веществ.

В теории химического строения очень важными являются понятия *гомологии* и *изомерии.* Наряду со свойством атомов углерода соединяться в цепи они раскрывают нам причины многообразия органических соединений. Дайте определения этих понятий. Приведите примеры известиых вам гомологических рядов углеводородов и кислородсодержащих органических веществ.

На протяжении курса мы знакомились с разными видами изомерии. Перечислим их здесь.

а) Изомерия углеродного скелета. Ее мы подробно рассматривали при изучении предельных углеводородов, отмечали влияние строения углеродного скелета на физические свойства веществ. Составьте для примера структурные формулы изомерных гексанов. Этот вид изомерии свойствен и веществам других классов. Какие изомерные спирты, например, отвечают формуле $C_5H_{11}OH$?

б) Изомерия положения кратной связи. С ней мы ознакомились при изучении непредельных углеводородов. Приведите здесь структурные формулы гексена-1, гексена-2, гексена-3. Представьте формулами этот вид изомерии в ряду непредельных карбоновых кислот.

в) Изомерия положения заместителей в углеродной цепи. Вспомним такие примеры: 1-бромпропан и 2-бромпропан, бутанол-1 и бутанол-2.

г) Изомерия взаимного положения функциональных групп. Ее мы наблюдали у некоторых кислородсодержащих веществ, например у карбоновых кислот с различным положением заместителя (галогена) в углеводородном радикале. Более подробно с ней знакомились при изучении аминокислот. Приведите структурные формулы изомерных аминокапроновых кислот.

д) Изомерия веществ, принадлежащих к разным классам органических соединений. Вспомните, что изомерны этиленовые углеводороды и циклопарафины (при одном и том же числе углеродных атомов в молекуле), ацетиленовые и диеновые углеводороды,

одноатомные спирты и простые эфиры, одноосновные карбоновые кислоты и сложные эфиры. Все эти сопоставления подтвердите структурными формулами.

Стереохимическая теория, раскрывающая пространственное расположение атомов в молекулах, объяснила многие ранее непонятные явления. Оказалось, что четыре валентные связи атома углерода направлены к вершинам тетраэдра, и это определяет тетраэдрическое строение молекулы метана и зигзагообразное строение углеродной цепи; углеродная цепь вследствие вращения атомов вокруг ординарных связей может принимать различные пространственные формы.

Был установлен новый вид изомерии — геометрической, или *цис-транс*-изомерии, возникающей у соединений с двойной связью, когда каждый атом углерода при кратной связи соединен с разными атомами или группами атомов. Приведите для примера строение *цис-* и *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтена и бутена-2.

Знание геометрической изомерии позволило нам понять строение натурального каучука, причину его высокой эластичности и почему ученым так долго не удавалось получить синтетический каучук, равноценный по свойствам натуральному. Выясняя пространственное строение макромолекул, мы смогли понять, почему различны свойства каучука и целлюлозы, хотя оба вещества имеют строго линейное строение. Мы видели, как сложно пространственное строение белковых молекул и как оно обусловливает многообразные функции белков.

Электронная теория вооружает нас наиболее глубокими знаниями о строении веществ и сущности химических превращений. Исходя из электронных структур атомов и электронной природы химических связей, она объясняет многое из того, что оставалось непонятным в рамках предшествовавших теорий. Почему порядок соединения атомов влияет на свойства веществ? В чем сущность взаимного влияния атомов? Почему валентные связи атома углерода имеют тетраэдрическое направление? Почему кратные связи реакционноспособнее ординарных? Почему в бензоле при высокой непредельности его состава сочетаются свойства предельных и непредельных углеводородов?

На основе этой теории мы можем подробнее рассмотреть влияние электронного строения молекул на свойства веществ. В основе появления у вещества новых свойств, не сводимых к сумме свойств образующих его элементов, лежит взаимное влияние атомов. Сущность этого влияния, в чем мы постоянно убеждались, заключается во взаимодействии электронных структур атомов.

Уже на примере простейших галогенопроизводных углеводородов мы видели, как включение атома галогена в молекулу повлияло на ее свойства. В хлорметане под влиянием атома хлора, смещающего к себе электронную плотность связи C—Cl, происходит смещение электронной плотности связей C—H к атому углерода, в результате чего дальнейшее замещение атомов

водорода в молекуле облегчается. Одновременно и на свойствах атома хлора сказывается характер его связи с атомом углерода, что не позволяет ему вступать в реакции ионного обмена, как в соединениях HCl или NaCl.

Выяснение электронных влияний в молекуле позволило нам понять правило Марковникова. Зная, что углеводородный радикал обладает свойством смещать от себя электронную плотность σ-связи, объясните, почему присоединение HCl к пропилену идет преимущественно по схеме:

$$CH_3—CH=CH_2+HCl \longrightarrow CH_3—CHCl—CH_3.$$

И здесь влияние атомов взаимно: в углеводородном радикале пропилена сравнительно легко (при повышенной температуре) может происходить замещение атомов водорода галогенами.

Теперь самостоятельно рассмотрите (если нужно, обращаясь к учебнику), в чем заключается взаимное влияние атомов в молекулах известных вам органических веществ. Для этого сопоставьте, например, свойства бензола, фенола и этилового спирта; одноатомного спирта, фенола и карбоновой кислоты; предельных аминов, аммиака и ароматических аминов. Ответьте на следующие вопросы: почему спирты проявляют кислотные свойства? Почему степень их диссоциации, однако, меньше, чем у воды? Почему она повышается, если в углеводородный радикал ввести атом галогена? Почему фенол обладает кислотными свойствами в большей степени, чем спирты, а у карбоновых кислот они выражены еще сильнее? Почему муравьиная кислота оказывается наиболее сильной из одноосновных карбоновых кислот? Как местоположение галогена в радикале кислоты влияет на степень ее диссоциации? Почему амины предельного ряда оказываются более сильными, а ароматические амины — менее сильными основаниями, чем аммиак?

На основании всего изложенного мы можем сделать обобщающий вывод, что свойства органических веществ зависят от их состава, химического, пространственного и электронного строения молекул.

Теперь ваша задача состоит в том, чтобы на основе теоретических знаний обобщенно рассмотреть важнейшие свойства органических соединений. Пользуясь учебником, нужно охарактеризовать и записать в тетрадь уравнения следующих химических реакций:

а) предельные углеводороды — реакции горения, разложения на простые вещества, замещения, дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации, окисления до карбоновых кислот;

б) непредельные углеводороды — реакции гидрирования, присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, реакции полимеризации;

в) ароматические углеводороды — реакции присоединения и замещения у бензола, окисления и замещения у толуола;

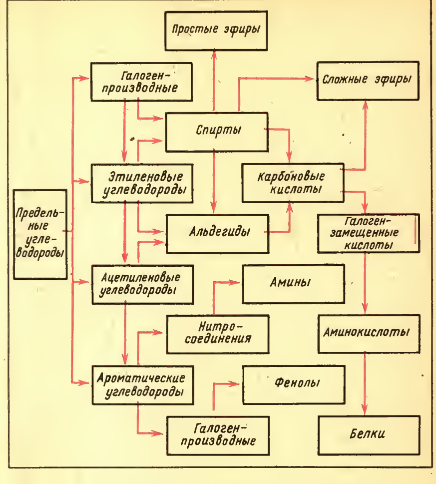


Рис. 58. Схема генетнческой связн органических соединений.

г) одноатомые спирты — реакции со щелочиымн металлами, галогеиоводородамн, реакции виутримолекулярной и межмолекуляриой дегидратацин, окислеиия, образоваиия сложиых эфиров;

д) альдегнды — реакции восстаиовлеиия и окислеиия;

е) карбоиовые кислоты — реакции с металлами, окcндами металлов, осиоваииямн, реакции этерификации;

ж) сложиые эфиры — реакция гидролнза.

Назовите нзвестиые вам реакцин для веществ других классов.

Рассматрнвая химические свойства, нельзя ие заметить, как тесно связаны органические соедииения взаимопереходами: из веществ одиого класса путём последовательных превращеиий можно получать вещества многих другнх классов. Практически

все оии могут быть получеиы тем или ииым путем нз наиболее простых соедииений — углеводородов. Эту генетическую цепь последовательиых превращеиий от углеводородов до иаиболее сложиых оргаиическнх веществ можио проследить иа схеме (рис. 58).

Если учесть, что углеводороды, лежащие в основе оргаиических соедииеиий, в свою очередь могут быть сиитезнроваиы из углерода и водорода, зиачит, оргаиические вещества генетически связаиы с иеоргаиическими.

Промышлениость органического сиитеза. Из углеводородов не только теоретически можио образовать все другне оргаиическне соедииеиия и ие только в лаборатории можио осуществить соответствующие синтезы. На основе углеводородов в промышлеиности получают огромиое количество оргаиических веществ и материалов, иужиых иародному хозяйству.

Богатейший природный источиик углеводородов — иефть и природный газ. На химической переработке составляющнх их веществ создана и быстро развивается иовая отрасль иародиого хозяйства — *нефтехимическая промышленность*. Имеино нефтехимия производнт миоготоииажиые синтетнческие продукты, которые иам хорошо известиы из курса оргаинческой химии, — галогеиоуглеводороды, спирты и фенолы, альдегиды и кетоиы, карбоиовые кислоты и их производные, моиомеры для снитеза полимериых веществ, сиитетические моющие средства, ядохимикаты н т. д.

В связн с тем, что природиые запасы иефти ограиичеиы, а потребность в ией как химическом сырье велика, в иашей страие взят курс иа сиижение роли нефти в топливио-эиергетическом балансе за счет развития других источииков эиергни.

Значеиие углеводородиого сырья для современиого промышлеииого оргаиического сиитеза можио видеть иа таблице 8 (представлеиы в основиом процессы, которые известиы по пройдеиному курсу).

Зиачеиие химической и иефтехимической промышлеииости в развитии иародного хозяйства, создаиии материальио-техинческой базы коммуиизма все возрастает. Большой вклад химические отрасли промышлениости призваиы внести в реализацию Продовольствеииой программы СССР на перноd до 1990 года, поставляя сельскому хозяйству удобрения, средства защиты растеиий, кормовые добавки для животиоводства, разиого рода полимериые материалы, а также осуществляя промышленную переработку сельскохозяйствеииой продукции.

Промышлеииость оргаиического сиитеза ие только из года в год наращивает количество выпускаемой продукции, в ней постояиио происходят важиые качественные измеиеиия.

Совремеииая техника предъявляет все более высокне требоваиия к разиого рода веществам и материалам.

Наряду с иеоргаиической химией промышлеииость оргаиического синтеза помогает решать эту задачу. Выпускаются, напри-

Таблица 8. Некоторые промышленные синтезы на основе углеводородных газов

CH_4 →
- C, H_2
- $(CO+H_2)$ → NH_3; → CH_3OH
- CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4
- C_2H_2

C_2H_4 →
- C_2H_5OH
- $CH_2Cl{-}CH_2Cl$ → $CH_2{=}CHCl$
- C_2H_5Cl
- $CH_3{-}C(=O)H$
- $({-}CH_2{-}CH_2{-})_n$
- $C_6H_5{-}C_2H_5$ → $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$

C_2H_2 →
- $CH_3C(=O)H$
- $CHCl_2{-}CHCl_2$ → $CHCl{=}CCl_2$
- $CH_2{=}CHCl$ → $({-}CH_2{-}CHCl{-})_n$
- $CH_2{=}CH{-}C(=O)OH$

мер, пластмассы жаростойкие, высокопрочные, устойчивые к химическим воздействиям; искусственные волокна с разнообразными свойствами; каучуки морозостойкие, износостойкие, обладающие высокой газонепроницаемостью, и т. д.

Разрабатываются и внедряются экономически более эффективные малостадийные химико-технологические процессы взамен многостадийных. И мы знакомились с некоторыми из них, например с получением ацетилена из метана, карбоновых кислот непосредственным окислением углеводородов, уксусного альдегида окислением этилена (сравните этот процесс с получением альдегида, исходя из карбида кальция).

Периодические процессы заменяются непрерывными, обеспечивающими значительно большую производительность труда. Крекинг нефтепродуктов теперь осуществляется только на установках непрерывного действия. Процессы полимеризации при получении полимеров идут в реакторах непрерывного действия. Вам известны и другие непрерывные технологические процессы.

Почти все процессы производства органических продуктов каталитические. Поэтому идет интенсивный поиск наиболее эффективных катализаторов, особенно катализаторов избирательного

(селективного) действия. Как вы могли убедиться, реакции органических веществ часто протекают с образованием различных продуктов, поэтому нужны катализаторы, которые преимущественно ускоряли бы реакцию получения целевого продукта.

Важной задачей является внедрение безотходных производств. Это позволяет экономнее расходовать материальные ресурсы, полнее использовать сырье и оберегать окружающую среду от отходов производства. На некоторых производствах побочные продукты, если они не находят использования, разрушают в сточных водах соответствующими добавками или микробиологическим способом и т. п. Сейчас на все большем числе химических производств осуществляется замкнутое водоснабжение: вода, уносящая отходы технологического процесса, не поступает в окружающую природу, а очищается и вновь поступает в производственный цикл. Новые заводы проектируются и строятся как по преимуществу безотходные производства с учетом максимальной их безвредности для окружающей среды.

Химические производства, работающие по принципу непрерывности, предоставляют большие возможности для автоматизации технологических процессов. По уровню автоматизации данная отрасль занимает одно из ведущих мест в народном хозяйстве. Все новостройки — высокоавтоматизированные предприятия. Это определяет и характер труда рабочих. Химические процессы на производстве протекают в закрытых установках. Все параметры, характеризующие ход технологического процесса на разных его этапах (скорость потоков, температура, давление, расход веществ и т. д.), автоматически контролируются измерительными приборами. Показания приборов выводятся на пульт управления в отдельном помещении. Основная функция аппаратчика — вести технологический процесс в соответствии с инструкциями и показаниями контрольно-измерительных приборов, уметь быстро принимать нужные меры к нормализации процесса, если возникнут отклонения от заданного режима. Для успешного осуществления таких сложных и ответственных функций аппаратчик должен иметь обстоятельные знания по химии, химической технологии и другим наукам.

Органическая химия среди наук о природе. Химия наряду с другими науками вносит большой вклад в формирование основ диалектико-материалистического мировоззрения. Изучая химическую форму движения материи, она вооружает нас знаниями о мире веществ, без чего не может быть понята жизнь природы. Органическая химия среди естественных наук занимает место *между неорганической химией и биологией*; раскрывая процесс постепенного усложнения веществ, их разнообразные превращения, она помогает понять эволюцию вещества в природе и материальные основы жизнедеятельности организмов, сущность более высокой формы движения материи — биологической.

Мы убедились, что, подобно неорганическим веществам, все

органические вещества взаимосвязаны. Эта связь заключается в том, что каждое из них принадлежит к определенному классу, химически взаимодействует с веществами других классов, все классы соединений генетически связаны между собой. Органические вещества взаимосвязаны с неорганическими: они могут синтезироваться из них и превращаться в неорганические.

Изучение теории строения нам показало, что научное познание все в большей степени проникает в мир атомов и молекул, выявляет все более глубокие явления и закономерности микромира. Теперь уже никто не сомневается в реальном существовании атомов и молекул. Нам известно большее: в каком порядке соединяются атомы в молекулах, как они размещаются в пространстве, каков характер межатомных связей, как атомы влияют друг на друга, каков электронный механизм химических превращений и т. п. Истинность этих знаний, их объективный характер подтверждаются практикой, теми многочисленными синтезами, которые проектируются и осуществляются на основе теорий. Мы все более узнаем о том, что в основе химических превращений лежат материальные процессы, протекающие в микромире, что происходят они не под влиянием каких-то потусторонних нематериальных сил, а по собственным законам, обусловленным строением веществ. Все это укрепляет и развивает наше материалистическое представление о мире.

Одновременно это показывает, что глубинный мир веществ познаваем и что наши знания развиваются в направлении от явления к его все более глубокой сущности (вспомните этапы развития теории строения).

Знакомясь с теорией химического строения, затем с учением о пространственном и электронном строении веществ, мы встречались с общей закономерностью — развитием теоретических знаний через возникновение и разрешение противоречий, прежде всего противоречий между появляющимися новыми фактами и прежними теоретическими представлениями, которые становятся уже недостаточными для объяснения новых фактов. Вы знаете, как многое, ранее непонятное, смогла объяснить теория химического строения, а позднее — электронная теория строения органических веществ.

Изучение органической химии обогатило наши представления о влиянии количественных изменений на изменения качественные. Вспомните, как изменение в составе молекул на одну или несколько групп CH_2 ведет к образованию гомологов, как меняются свойства веществ с накоплением одинаковых функциональных групп в молекулах, какими признаками характеризуются высокомолекулярные вещества по сравнению с мономерами.

Мы знаем, что новое качество, новое вещество образуется не путем механического приращения групп атомов, оно появляется в результате взаимодействия составных частей молекулы, взаимного влияния атомов, что выражается в электронных пере-

мещениях и имеет, таким образом, вполне материальную природу. Поэтому свойства молекул не есть сумма свойств атомов, молекула — это новое качество. Точно так же такие противоположности молекулы, как реакционноспособная функциональная группа и сравнительно устойчивый радикал, не являются независимыми друг от друга. Мы постоянно убеждались, что радикал влияет на проявление свойств функциональной группой и сам не остается неизменным под ее влиянием (сравните для примера свойства бензола и фенола, свойства предельных и ароматических аминов).

Но органическая химия не только изучает природу и тем самым вносит свой вклад в формирование современной научной картины мира. Вооружая знаниями о веществах и закономерностях их превращений, она позволяет синтезировать вещества, которых нет в природе или которые поставляются природой в ограниченном количестве.

Вместе с другими науками органическая химия становится все более могучей непосредственной производительной силой общества. В нашей стране развитого социализма она служит созданию материально-технической базы коммунизма, повышению благосостояния народа, поставляя тысячи разнообразных продуктов органического синтеза, нужных для развития народного хозяйства, для жизни людей.

Высокий уровень развития в нашей стране химии и химического производства, грандиозные перспективы дальнейшего развития требуют притока хорошо подготовленных кадров, знающих химию, инициативных, идейно убежденных, преданных делу коммунистического строительства. Перед оканчивающими среднюю школу открываются широкие возможности дальнейшего повышения своих знаний и творческого участия в развитии химии и химического производства. Это будет благородный и радостный труд во имя решения тех великих задач, которые ставит перед страной, перед нашим народом Коммунистическая партия.

1. Изготовление моделей молекул углеводородов

Постройте из пластилина или соберите из деталей набора следующие модели:

1. Модель молекулы метана. Из пластилина светлой окраски приготовьте четыре небольших шарика, из пластилина темной окраски — шарик, диаметр которого в 1,5 раза больше предыдущих; это примерно правильно передаст соотношение размеров атомов углерода и водорода. Наметьте на поверхности «углеродного» шарика четыре равноудаленные друг от друга точки, вставьте в этих местах палочки (спички) и при помощи их присоедините «водородные» шарики. Чтобы модель оказалась прочной, пластилиновые шарики слегка вдавите друг в друга, при этом они несколько сплющатся, что будет имитировать перекрывание электронных облаков соединяющихся атомов.

2. Модель молекулы пропана. От приготовленной модели метана отнимите один «водородный» шарик и на его место присоедините, слегка вдавливая, «углеродный» шарик, на котором предварительно нанесены четыре тетраэдрически расположенные точки. По месту двух других точек к нему присоедините на палочках «водородные атомы», а на оставшееся четвертое место — третий «атом углерода» с соответствующим числом «водородных атомов». У вас получится модель молекулы пропана с намечающимся зигзагом атомов углерода.

3. Модели молекул бутана и изобутана. Эти модели изготовьте способом, описанным выше. Сравните их с изображенными на рисунке 7. Постарайтесь обеспечить достаточную прочность моделей. Проверьте возможность вращения атомов вокруг связей С—С.

2. Свойства полиэтилена

1. Образец полиэтилена нагрейте несильно (при помощи щипцов) над пламенем спиртовки или газовой горелки. Наблюдайте постепенное размягчение полимера и затем плавление его. Стеклянной или деревянной палочкой измените форму размягченного полиэтилена и дайте ему остыть. Попытайтесь изменить форму образца при обычной температуре.

Какое свойство полиэтилена лежит в основе наблюдаемых явлений? Какое практическое значение оно имеет?

2. Подожгите образец полиэтилена. Обратите внимание, горит ли он вне пламени. Какого цвета пламя? Образуется ли при этом копоть? Обладают ли продукты горения запахом?

3. В пробирки с бромной водой и раствором перманганата калия поместите гранулы или мелкие кусочки полиэтилена. Наблюдайте, происходит ли изменение окраски растворов. Наблюдайте, действуют ли эти вещества на полимер.

4. В пробирку с растворами серной кислоты и щелочи поместите измельченные кусочки полиэтилена.

Какой вывод о химических свойствах полимера можно сделать на основании проведенных опытов?

3. Свойства каучука и резины

1. Вырежьте из невулканизированного каучука и резины тонкие полоски одинакового сечения и равной длины. Растяните их и затем отпустите. Какой образец быстрее возвращается в прежнее состояние и является, следовательно, более эластичным?

Попытайтесь теперь растягивать полоски до разрыва их. Что прочнее: каучук или резина?

2. Налейте в две пробирки по 2—3 мл бензина. В одну из пробирок поместите кусочек невулканизированного каучука, а в другую — таких же размеров кусочек резины. Закройте пробирки корковыми пробками и оставьте до следующего занятия. Какие изменения произошли с каучуком и резиной? Чем объясняется различие в растворимости каучука и резины?

4. Свойства глицерина

1. К 1 мл воды в пробирке прилейте равный объем глицерина и взболтайте смесь. Затем добавьте еще столько же глицерина. Что можно сказать о растворимости его в воде?

2. На лист фильтровальной бумаги нанесите 2—3 капли глицерина и отдельно несколько капель воды. Наблюдайте время от времени, какая жидкость быстрее испарится. Как объяснить результаты опыта?

3. К 2 мл раствора щелочи в пробирке прибавьте несколько капель раствора сульфата меди (II). К образовавшемуся гидроксиду меди (II) прилейте глицерин и смесь взболтайте. Какие изменения произошли? Сделайте соответствующий вывод.

5. Свойства формальдегида

1. Тщательно вымойте пробирку раствором соды, а затем чистой водой. Налейте в нее 1 мл аммиачного раствора оксида серебра (I)[1] и добавьте по стенке 4—5 капель разбавленного водой формалина. После этого поместите пробирку в заранее приготовленный стакан с горячей водой. На стенках пробирки должен образоваться осадок металлического серебра. Составьте уравнение реакции.

2. В пробирку к 3—4 каплям раствора сульфата меди (II) прибавьте 2—3 мл раствора едкого натра. К образовавшемуся осадку прилейте 1—2 мл разбавленного водой формалина и смесь нагрейте. Как изменится цвет осадка? Составьте уравнения реакций взаимодействия сульфата меди со щелочью и образовавшегося при этом вещества с формальдегидом.

6. Окисление спирта в альдегид

1. На конце медной проволоки сделайте 5—6 витков спирали.

2. Налейте в пробирку не более 1 мл этилового спирта, накалите медную спираль в пламени горелки, чтобы медь покрылась черным налетом оксида, и быстро опустите спираль в пробирку со спиртом. Повторите эту операцию несколько раз. Обратите внимание на запах образующегося альдегида и на изменения, происходящие со спиралью.

3. Составьте уравнения реакций окисления меди при накаливании и окислении спирта в альдегид оксидом меди (II).

7. Свойства жиров

1. В три пробирки налейте по 1 мл воды, спирта и бензина и поместите в них примерно по равному кусочку твердого жира или по нескольку капель растительного масла. Наблюдайте, что происходит при встряхивании пробирок. В какой жидкости жиры лучше растворяются?

2. Несколько капель раствора жира в спирте и бензине нанесите на фильтровальную бумагу. Что наблюдается после испарения растворителя?

---

[1] Аммиачный раствор оксида серебра (I) готовят, приливая к 2-процентному раствору нитрата серебра $AgNO_3$ раствор аммиака (25-процентный раствор, разбавленный дистиллированной водой в 10 раз) до растворения образующегося вначале осадка.

8. Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

Приготовьте по 25—30 мл однопроцентных растворов в дистиллированной воде обыкновенного мыла и порошка «Лотос» или другого синтетического моющего средства. В две пробирки налейте по 3—4 мл жесткой воды. В одну пробирку добавьте по каплям раствор мыла, в другую — раствор порошка. После добавления каждой капли содержимое пробирок взбалтывайте. В каком случае приходится прибавлять больше раствора до образования устойчивой пены? Какой препарат не утрачивает моющего действия в жесткой воде?

9. Свойства глюкозы

1. В пробирку к 3—4 каплям раствора сульфата меди (II) прилейте 2—3 мл раствора едкого натра. К полученному гидроксиду прилейте равный объем раствора глюкозы и смесь взболтайте. Как изменилась окраска раствора? Почему?

2. Нагрейте содержимое пробирки. Какие изменения наблюдаются? О наличии какой функциональной группы в молекуле глюкозы говорит этот опыт? Составьте уравнение реакции окисления глюкозы гидроксидом меди.

3. К аммиачному раствору оксида серебра (I), налитому в чистую пробирку, добавьте половинное количество раствора глюкозы. Нагрейте смесь осторожно над пламенем спиртовки (нагрев должен быть равномерным и медленным). Что наблюдаете? Объясните наблюдаемое явление.

10. Взаимодействие сахарозы с гидроксидами металлов

1. Получите в пробирке немного гидроксида меди (II), как было указано ранее. Прибавьте к нему раствор сахарозы (сахара) и смесь взболтайте. Как изменилась окраска раствора? О чем это свидетельствует?

2. К 20-процентному раствору сахарозы в стаканчике прибавляйте небольшими порциями известковое молоко (не известковую воду!), постоянно перемешивая жидкость. Происходит ли растворение извести? Почему?

11. Свойства крахмала

1. Насыпьте в пробирку хорошо растертого крахмала, прилейте воды и хорошо взболтайте. Вылейте смесь медленно при помешивании в заранее подготовленную в стаканчике горячую воду и прокипятите ее еще раз. Образуется крахмальный клейстер.

2. Налейте в пробирку 2—3 мл крахмального клейстера, разбавьте его водой и добавьте каплю спиртового раствора иода. Что наблюдаете?

3. Нагрейте смесь. Какие изменения наблюдаются? Восстанавливается ли прежняя окраска при охлаждении смеси?

4. Нагрейте в пробирке крахмальный клейстер со свежеосажденным гидроксидом меди (II). Восстанавливается ли гидроксид меди крахмалом?

5. Хорошо разжуйте кусочек черного хлеба. Смоченный слюной хлеб поместите в пробирку, прибавьте туда несколько капель раствора сульфата меди и раствора щелочи, чтобы получился осадок гидроксида меди. Нагрейте смесь. Что наблюдаете? Объясните наблюдения.

12. Свойства белков

1. К 2 мл раствора белка в пробирке прилейте равный объем раствора щелочи и затем несколько капель слабого раствора медного купороса. Белок окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

2. Немного хорошо измельченного мяса прокипятите с водой. Отфильтруйте жидкость через вату и испытайте с помощью цветной реакции, содержится ли в растворе белок.

3. Подожгите несколько нитей какой-либо ткани и определите по запаху, хлопчатобумажная это ткань или шерстяная.

1. Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах

1. Качественный состав жидких и твердых углеводородов можно установить путем окисления их оксидом меди (II).

Поместите в сухую пробирку 1 г порошка оксида меди и очень немного (0,2 г) парафина, керосина или вазелинового масла. Жидкие нефтепродукты должны пропитать оксид меди. Пробирку с парафином для этой цели следует подогреть, чтобы твердый нефтепродукт расплавился.

Придав пробирке горизонтальное положение, внесите в нее немного обезвоженного медного купороса и закройте пробкой с газоотводной трубкой так, чтобы порошок сульфата меди находился возле пробки. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с известковой водой (рис. 59).

Нагревайте несильно смесь веществ. Что замечаете на стенках пробирки? Какие изменения происходят с сульфатом меди и известковой водой?

Прекратите опыт. После того как пробирка остынет, удалите из нее сульфат меди и извлеките продукты реакции. Во что превратился оксид меди при окислении углеводородов?

Какой вывод можно сделать о качественном составе взятых для исследования нефтепродуктов на основании проведенного опыта? Составьте уравнение реакции полного окисления оксидом меди предельного углеводорода, в состав молекулы которого входят 14 атомов углерода.

2. Наличие хлора можно установить при нагревании органического вещества с медью: хлор образует с медью летучую соль, окрашивающую пламя в характерный зеленый цвет.

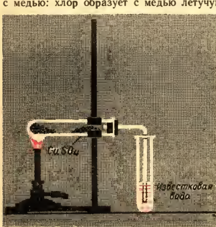


Рис. 59. Качественное определение углерода и водорода в углеводородах.

Сделайте спираль на конце медной проволочки и прокалите ее в пламени горелки до тех пор, пока пламя от спирали уже не будет окрашиваться.

Прикоснитесь спиралью к испытуемой жидкости (например, к 2—3 каплям дихлорэтана или тетрахлорметана) и со следами ее затем вновь поместите в пламя горелки.

Наблюдайте зеленое окрашивание пламени, свидетельствующее о наличии хлора во взятом органическом растворителе.

Таким же способом проверьте, содержится ли хлор в другом выданном вам для исследования образце.

2. Получение этилена и опыты с ним

Составьте уравнение получения этилена при нагревании этилового спирта с серной кислотой.

Соберите прибор, как показано на рисунке 60, и проверьте его герметичность. Налейте в широкую пробирку (колбу) 5 мл выданной вам смеси спирта с серной кислотой (на 1 объем спирта 3 объема серной кислоты), поместите в смесь немного песка (прокалив его предварительно) или пемзы, чтобы избежать толчков жидкости при кипении, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в штативе, как показано на рисунке. Нагревайте смесь (**осторожно!**).

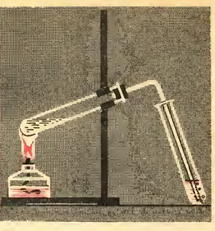


Рис. 60. Получение этилена.

Когда начнется реакция, пропускайте газ в пробирку с 2—3 мл (не более) бромной воды, опустив газоотводную трубку до дна пробирки. Следите при этом, чтобы нагревание смеси не прекращалось, иначе жидкость из пробирки перебросится в прибор. Какие изменения происходят с бромной водой?

Пропускайте этилен в пробирку с таким же количеством подкисленного раствора перманганата калия. Что наблюдаете?

Вынув отводную трубку из раствора и повернув ее отверстием кверху, подожгите выделяющийся газ. Светящимся или несветящимся пламенем горит этилен?

Потушите горелку. Выделение этилена постепенно прекратится.

Объясните наблюдавшиеся явления. Составьте уравнения реакций.

3. Получение бромэтана

Составьте уравнения реакций получения бромэтана из смеси этилового спирта, серной кислоты и бромида калия.

Подготовьте для опыта прибор согласно рисунку 61. При наличии подводки воды к лабораторным столам вместо воздушного холодильника лучше воспользоваться водяным, так как бромэтан летуч (температура кипения 38,4°С) и для конденсации его требуется сильное охлаждение.

В колбу емкостью 50—100 мл поместите выданную вам смесь этилового спирта с серной кислотой (8—10 мл), добавьте постепенно 3 мл воды и 5 г бромида калия или бромида натрия.

Закройте колбу пробкой с холодильником, конец которого опустите в колбу или пробирку со смесью льда и воды.

Нагревайте смесь осторожно, на водяной бане или через сетку. Следите за конденсацией паров бромэтана в холодильнике и образованием слоя тяжелой жидкости под водой в приемнике.

Когда в приемник перестанут переходить маслянистые капли, отставьте его и прекратите нагревание.

Содержимое приемника (без льда!) перелейте в делительную воронку, дайте жидкости отстояться и отделите нижний слой бромэтана. Полученное вещество сдайте преподавателю.

4. Получение и свойства карбоновых кислот

1. Поместите в пробирку 3—4 г ацетата натрия и прибавьте примерно 2—3 мл раствора серной кислоты (1:1). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опустите в пустую пробирку (рис. 62). Нагревайте смесь веществ на пламени до тех пор, пока в пробирке-приемнике соберется 1—2 мл жидкости. Обратите внимание на запах уксусной кислоты.

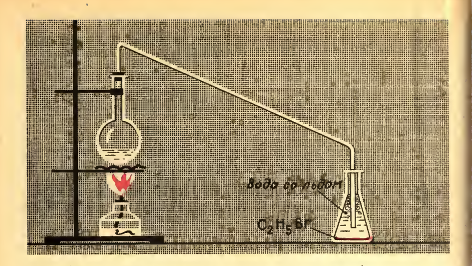


Рис. 61. Получение бромэтана.

2. Собранную кислоту разделите на две части. Одну часть испытайте раствором лакмуса и нейтрализуйте раствором щелочи. Вторую часть разбавьте немного водой и в полученный раствор поместите кусочек ленты или порошок магния. Что наблюдаете? Составьте уравнение реакции.

3. Проделайте реакции уксусной кислоты с каким-либо оксидом металла и солью.

4. Проверьте, окисляется ли муравьиная кислота аммиачным раствором оксида серебра (I). Составьте уравнение реакции.

5. Приготовьте в пробирке при нагревании водный раствор обыкновенного хозяйственного мыла (настрогав его немного для этой цели в виде тонких стружек).

6. Налейте в пробирку 2—3 мл раствора мыла и прибавьте к нему соляной кислоты до образования хлопьев. Что собой представляет этот осадок? Составьте уравнение реакции. Проверьте, растворяется ли осадок в растворе щелочи. Объясните это явление.

7. К 2—3 мл раствора мыла в пробирке прилейте раствор хлорида кальция. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Какое свойство мыла иллюстрируется данным опытом?

8. Докажите опытным путем, что олеиновая кислота является кислотой непредельной.

5. Решение экспериментальных задач

1. Докажите опытным путем, что в состав полиэтилена входят углерод и водород.

2. Поливинилхлорид (поливинилхлорид) $(-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-)_n$ при нагревании разлагается с выделением хлороводорода. Докажите это опытным путем.

3. Нагрейте в пробирке очень немного смеси этилового спирта, серной кислоты (1:1) и поваренной соли. Подожгите выделяющийся газ. Обратите внимание на зеленую окраску пламени. Какое вещество горит таким пламенем?

4. Выданы пробирки: а) с этиловым спиртом, б) раствором глицерина, в) раствором фенола. Определите химическим способом каждое из указанных веществ.

5. Налейте в пробирку 1—2 мл этилового спирта, прибавьте столько же раствора перманганата калия и несколько капель серной кислоты. Нагрейте смесь. Почему изменилась окраска раствора? Какое вещество обнаруживается по запаху?

6. В пробирках содержится: а) муравьиная, б) уксусная кислоты. Определите химическим способом, где находится муравьиная кислота.

7. Докажите опытным путем, что выданное вам вещество: а) непредельный углеводород, б) многоатомный спирт, в) альдегид, г) карбоновая кислота.

8. Определите с помощью характерных реакций: а) бензин (прямой перегонки), крекинг-бензин, б) растворы уксусной кислоты, фенола, этилового спирта.

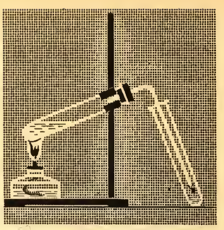


Рис. 62. Получение уксусной кислоты.

6. Получение этилового эфира уксусной кислоты

Составьте уравнение реакции образования сложного эфира из уксусной кислоты и этилового спирта.

Для работы воспользуйтесь прибором, изображенным на рисунке 61, несколько видоизменив его, как указано ниже.

Налейте в колбу 10—12 мл выданной вам смеси этилового спирта, уксусной кислоты и серной кислоты. Присоедините к колбе водяной или воздушный холодильник, нижний конец которого опустите в приемник, помещенный в смесь воды со льдом. Нагревайте смесь в колбе на водяной бане или через сетку (**осторожно!**). Когда соберется достаточное количество эфира и перегонка замедлится, опыт прекратите.

Чтобы освободить эфир от примеси спирта и кислоты, добавьте воды и смесь взболтайте. Затем разделите ее при помощи делительной воронки.

7. Решение экспериментальных задач

1. Выданы пробирки с растворами: а) глицерина, б) альдегида, в) глюкозы. При помощи одних и тех же реактивов определите каждое вещество.
2. В одной пробирке содержится машинное масло, полученное из нефти, в другой — растительное масло. Определите химическим способом, где какое масло находится.
3. Исходя из этилового спирта, получите: а) простой эфир, б) альдегид, в) кислоту, г) сложный эфир.
4. Докажите на опыте, что обычный сахар содержит углерод.
5. Докажите опытным путем, что: а) картофель и белый хлеб содержат крахмал, б) спелое яблоко содержит глюкозу.
6. Определите с помощью характерных реакций каждое из трех предложенных веществ: а) крахмал, сахар, глюкоза, б) глицерин, мыло, крахмал (растворы).

8. Распознавание пластмасс

В разных пакетах под номерами имеются образцы пластмасс. Пользуясь приведенными ниже данными, определите, под каким номером какая пластмасса находится.

Полиэтилен. Полупрозрачный, эластичный, жирный на ощупь материал, При нагревании размягчается, из расплава можно вытянуть нити. Горит синеватым пламенем, распространяя запах расплавленного парафина, продолжает гореть вне пламени.

Поливинилхлорид. Эластичный или жесткий материал, при нагревании быстро размягчается, разлагается с выделением хлороводорода. Горит коптящим пламенем; вне пламени не горит.

Полистирол $(\text{—}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}H}\text{—}CH_2\text{—})_n$. Может быть прозрачным и непрозрачным, часто хрупок. При нагревании размягчается, из расплава легко вытянуть нити. Горит коптящим пламенем, распространяя запах стирола, продолжает гореть вне пламени.

Полиметилметакрилат $(\text{—}CH_2\text{—}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}}}\text{—})_n$. Обычно прозрачен, может иметь различную окраску. При нагревании размягчается, нити не вытягиваются. Горит желтоватым пламенем с синей каймой и характерным потрескиванием, распространяя эфирный запах.

Фенолформальдегидная пластмасса. Темных тонов (от коричневого до черного). При нагревании разлагается. Загорается с трудом, распространяя запах фенола, вне пламени постепенно гаснет.

9. Распознавание волокон

В разных пакетах под номерами содержатся образцы волокон.

Пользуясь приведенными ниже данными, определите, под каким номером какое волокно находится.

Хлопок. Горит быстро, распространяя запах жженой бумаги, после сгорания остается серый пепел.

Шерсть, натуральный шелк. Горит медленно, с запахом жженых перьев, после сгорания образуется черный шарик, при растирании превращающийся в порошок.

Ацетатное волокно. Горит быстро, образуя нехрупкий, спекшийся шарик темно-бурого цвета. В отличие от других волокон растворяется в ацетоне.

Капрон. При нагревании размягчается, затем плавится, из расплава можно вытянуть нити. Горит, распространяя неприятный запах.

Лавсан. При нагревании плавится, из расплава можно вытянуть нити. Горит коптящим пламенем с образованием темного блестящего шарика.

Оглавление

№ п/п	Сведении о пользовании учебником			
	Фамилии и имя ученика	Учебный год	Состояние учебника	
			в начале года	в конце года
10 а		19 85/86	5	5
2				
3				
4				
5				

Леонид Александрович Цветков

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для 10 класса

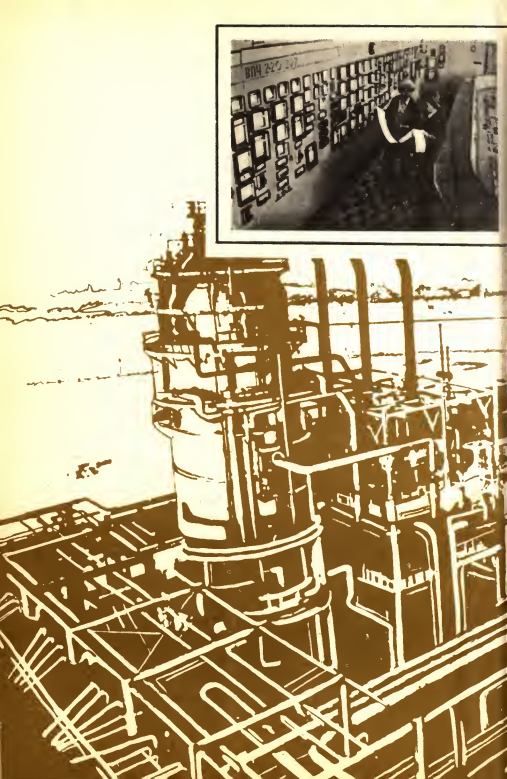
Редактор *В. В. Баулина.* Художник *Б. Л. Николаев.* Художественный редактор *Л. Г. Бакушева.* Технические редакторы *Н. Д. Стерина, В. В. Новоселова.* Корректоры *А. А. Гусельникова, Т.С. Царикова*

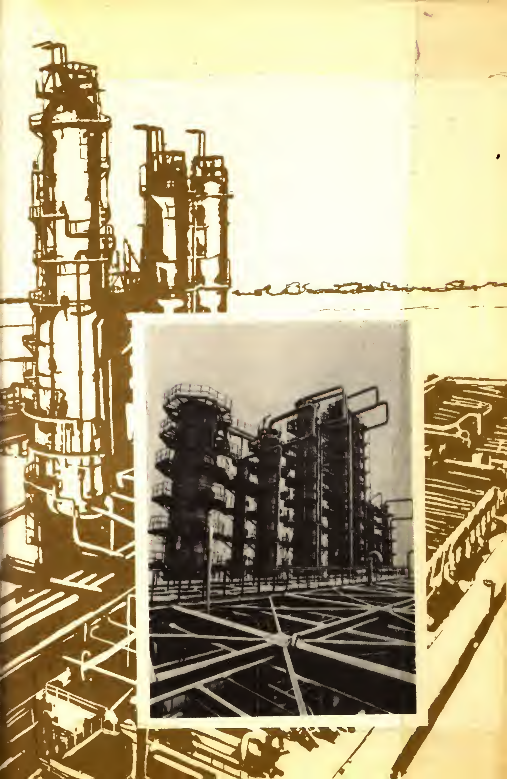
ИБ № 8210

Подписано к печати с диапозитивов 22.03.83. Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная № 2. Гарнитура таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,0 + 0,25 вкл. + 0,25 форз. Усл. кр.-отт. 27,75. Уч.-изд. л. 13,10 + 0,41 вкл. + 0,51 форз. Цена 35 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано в тип. «Интердрук», Лейпциг, ГДР


ВПЧ



35 к.

